

На правах рукописи



Лисеенко Наталья Владимировна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ $\text{CaO-RO(R}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск
2011

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского
политехнического университета»

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент

**Седельникова Мария
Борисовна**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

**Козик Владимир
Васильевич**

доктор технических наук

**Чухломина Людмила
Николаевна**

Ведущая организация:

**Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН**

Защита состоится « 5 » декабря 2011 г. в 14.30 часов на заседании совета
по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ
ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского
политехнического университета».

Автореферат разослан « ____ » ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских
и кандидатских диссертаций
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Для современного строительства требуются отечественные недорогие, стойкие пигменты на основе доступного сырья – природных минералов и техногенных отходов.

На территориях предприятий металлургической, машиностроительной и химической промышленности страны складываются тысячи тонн твёрдых отходов, которые во многих случаях могут рассматриваться как сырьё для других технологий. Актуальной проблемой становится комплексное использование сырьевых материалов, создание безотходных производств.

Керамические пигменты получают методом твёрдофазового синтеза при высоких температурах из химически чистых реагентов. Основой структуры керамических пигментов являются устойчивые окрашенные кристаллические соединения типа шпинели, корунда, граната. Необходимо синтезировать пигменты с новыми типами кристаллических решёток, что позволит расширить сырьевую базу керамических пигментов.

Использование природного и техногенного минерального сырья, особенно содержащего структурообразующие и цветонесущие оксиды, для получения керамических пигментов позволит уменьшить затраты на их производство, частично решить проблему утилизации промышленных отходов.

Поэтому работа по созданию новых керамических пигментов с использованием нетрадиционного сырья является актуальной.

Диссертационная работа выполнена по плану НИР в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров, принимающих участие в 7-й Рамочной Программе Евросоюза в области технических и естественных наук» (ГК№ 02.740.11.0855 от 28.06.2010), конкурсной программы Федерального агентства по науке и инновациям (тема 5.334 Н.09 № госрегистрации 1.4.09).

Целью настоящей работы является получение и исследование керамических пигментов со структурами сложных оксидов и силикатов при использовании природного и техногенного минерального сырья, изучение особенностей фазообразования пигментов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- исследование процессов и особенностей синтеза керамических пигментов при использовании нефелинового шлама (двухкальциевого силиката), отработанного ванадиевого катализатора (включающего оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , K_2O), отработанного каталитического комплекса Циглера-Натта (включающего оксиды TiO_2 и Al_2O_3);
- исследование влияния скорости охлаждения на структуру и свойства пигментов;
- изучение влияния различных минерализаторов на синтез керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида;

- исследование особенностей синтеза диопсидовых керамических пигментов при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов;
- получение керамических пигментов и красок с использованием природного минерального сырья.

Научная новизна

1. Впервые синтезированы керамические пигменты со структурами гардистонита, геленита, окерманита на основе сырья, содержащего двухкальциевый силикат. Установлено, что реакции синтеза керамических пигментов с участием двухкальцевого силиката идут в области пониженных температур (1100 °С). Количественный предел встраивания оксидов-хромофоров в синтезированные структуры 7-10 мас.%. Особенности цветообразования в пигментах зависят от их фазового состава и структуры, от координации ионов-хромофоров.

2. Показано, что при обработке двухкальцевого силиката соляной кислотой и образовании геля на стадии подготовки шихты процессы формирования кристаллической структуры пигментов и встраивания ионов-хромофоров идут более интенсивно. С использованием двухкальцевого силиката получены пигменты методом закалки. Установлено, что кобальтсодержащие пигменты, полученные методом закалки, отличаются лучшими цветовыми характеристиками.

3. Установлено, что в реакциях синтеза диопсидовых керамических пигментов из талька и волластонита выход целевого продукта на 10-15 % полнее при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов. В меньшем количестве следует вводить компоненты, остающиеся в продуктах реакции, или те, которые при взаимодействии с другими реагентами дают промежуточные соединения.

Практическая ценность Разработаны составы и получены керамические пигменты широкой цветовой гаммы, с кристаллическими структурами сложных оксидов и силикатов из техногенного и природного минерального сырья: нефелинового шлама (двухкальцевого силиката), отработанного ванадиевого катализатора (включающего оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , K_2O) отработанного каталитического комплекса (включающего оксиды TiO_2 и Al_2O_3), алгуйского талька, слюдянского волластонита, просьяновского каолина.

Сфеновые и анортитовые пигменты рекомендуется использовать для получения надглазурных красок, окрашивания легкоплавких глазурей. Геленитовые, гардистонитовые, окерманитовые, волластонитовые, диопсидовые, форстеритовые, муллитовые пигменты можно рекомендовать для надглазурных и подглазурных керамических красок, объёмного окрашивания керамических масс, строительных материалов. Пигменты, полученные с использованием двухкальцевого силиката (нефелинового шлама) можно применять в отделочных материалах, в сухих строительных смесях.

Апробация работы Материалы диссертации доложены на XIV, XV Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных “Современные техника и технологии” (Томск, 2008, 2009);

на XII, XIII, XIV Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных (Томск, 2008, 2009, 2010); на IX, X, XI, XII Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2008, 2009, 2010, 2011); на V Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2008 (Москва, 2009), на VI International Conference of students and young scientists Russia, Tomsk, 2010 г, на German-Russian Forum Nanophotonics and Nanomaterials (Tomsk, 2010), а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

На защиту выносятся :

- особенности процессов синтеза керамических пигментов с использованием техногенного отхода, содержащего двухкальциевый силикат; особенности цветообразования в пигментах в зависимости от их фазового состава и структуры;
- результаты синтеза волластонитовых кобальтсодержащих керамических пигментов из двухкальциевого силиката методом закалки;
- результаты исследования нестехиометрических реакций синтеза диоксидовых керамических пигментов с использованием природных минералов;
- результаты исследования физико-химических и цветовых характеристик пигментов, полученных на основе природного и техногенного минерального сырья.

Структура и объём диссертации Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста и состоит из пяти глав и основных выводов, содержит 56 рисунков, 53 таблицы. Список литературы насчитывает 132 источника.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 15 работ, включая 3 статьи в центральной печати, получен 1 патент РФ, подана 1 заявка на изобретение.

Автор и научный руководитель представленной диссертационной работы выражают глубокую благодарность профессору кафедры ТСН, д.т.н. Погребенкову В.М. за научную консультацию при подготовке диссертации к защите.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, поставлены основные цели и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приведены сведения о физико-химических основах синтеза керамических пигментов. Научный подход к классификации керамических пигментов по типу кристаллических структур предложен Тумановым С.Г. В работах Пища И.В. дана расширенная классификация пигментов на основе структур силикатов. Рассмотрены технологические

особенности получения керамических пигментов, описаны тенденции развития научных представлений в области получения керамических пигментов, отраженные в работах Масленниковой Г.Н., Глебычевой А.И., Грум-Гржимайло О.С., Азимова Ш.Ю. и др.

Наиболее распространёнными в керамическом производстве являются керамические пигменты со структурами шпинели, граната, виллемита. Окрашивание жаростойких кристаллических веществ, какими являются керамические пигменты, основано на внедрении ионов-хромофоров в данные кристаллические структуры. Хромофорные свойства пигментов зависят от того, насколько успешно идет процесс внедрения или замещения окрашивающих ионов.

При использовании нетрадиционного сырья – техногенных отходов и природных минералов для получения керамических пигментов, важным фактором является наличие хромофорных примесей в данных материалах. Это необходимо учитывать при проектировании окраски керамических пигментов.

В первой главе также приведены основы теории цветности, рассмотрены основные методы цветовых измерений.

Вторая глава посвящена характеристике используемого сырья и методов исследования. Дано описание нефелинового шлама, отработанного ванадиевого катализатора, отработанного катализатора Циглера-Натта, а также природных минералов, представлен их химический состав (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав исходного сырья

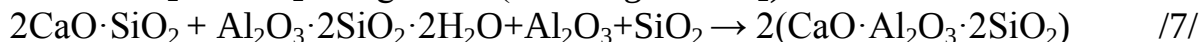
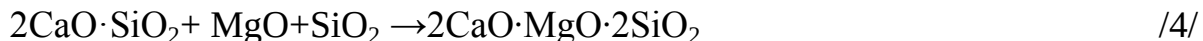
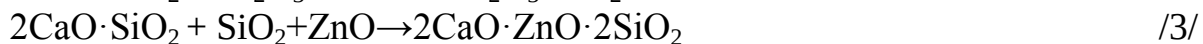
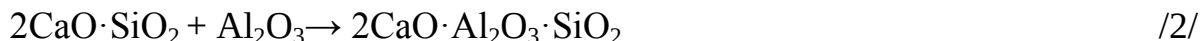
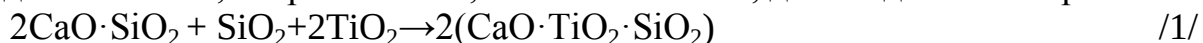
Сырьё	Содержание оксидов, мас. %								Δ $m_{\text{прк}}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	R ₂ O	
Нефелиновый шлам АГК	29,12	3,67	53,20	1,44	-	4,55	-	3,06	4,96
Отработанный ванадиевый катализатор	64,90	5,20	-	-	6,20	-	-	9,10	14,60
Отработанный катализатор Циглера-Натта	-	50,44	-	-	-	-	39,56	-	10,00
Слюдянский волластонит	51,70	0,11	46,48	1,23	-	-	-	0,16	0,32
Просьяновский каолин	46,73	37,42	0,71	0,65	-	-	1,19	0,18	13,12
Алгуйский тальк	63,00	0,89	0,14	31,21	-	-	0,06	-	4,70

Приведены основные характеристики солей ионов-хромофоров. Описаны методы исследования свойств пигментов, а также использованные приборы, режимы их работы. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3М, использовали фильтрованное Cu_{Kα} излучение. Термический

анализ исходных веществ проводили с помощью совмещенного анализатора SDT Q600 в интервале температур от 20 до 1000 °С, со скоростью нагрева 10 град/мин., в атмосфере воздуха, с эталоном α -Al₂O₃. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре Cary 100 Scan. С помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 исследовали микроструктуру образцов. На спектрометре ИК-Фурье Nicolet 5700 получены ИК-спектры образцов.

В третьей главе показана возможность получения керамических пигментов с использованием промышленных отходов: нефелинового шлама (двухкальциевого силиката), отработанного каталитического комплекса, включающего оксиды TiO₂ и Al₂O₃, отработанного ванадиевого катализатора.

Нефелиновый шлам – продукт переработки природных нефелиновых руд при получении глинозёма. Основным минералом нефелинового шлама является 2CaO·SiO₂. С использованием двухкальциевого силиката получали керамические пигменты со структурами сфена /1/, геленита /2/, гардистонита /3/, окерманита /4/, волластонита /5/, диопсида /6/ и анортита /7/:



Двухкальциевый силикат *при обработке соляной кислотой* способен аморфизироваться с образованием геля кремниевой кислоты (рис. 1):

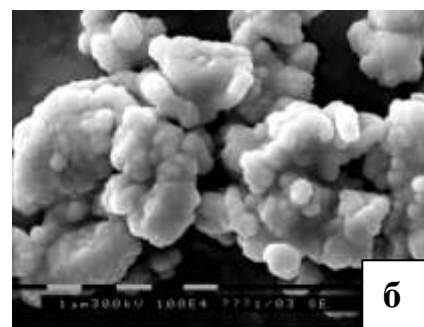
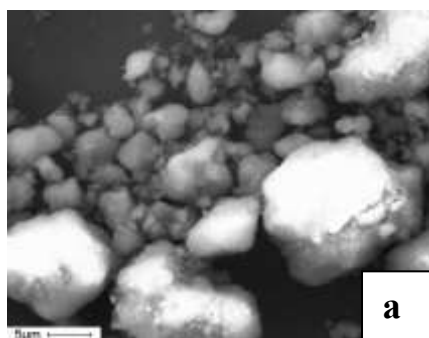
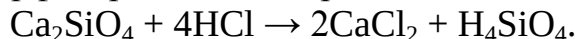


Рис. 1. Микрофотографии нефелинового шлама: а – исходного, б – обработанного соляной кислотой

Для усреднения компонентов смеси на молекулярном уровне, увеличения поверхности взаимодействия реагирующих компонентов, интенсификации процессов синтеза пигменты получали через стадию гелеобразования. Обжиг проводили при температурах 1000 – 1200 °С.

Пигменты со структурой сфена (CaO·TiO₂·SiO₂) получали путём введения в шихту из двухкальциевого силиката, диоксида титана и

кремнезёма окрашивающих солей кобальта, никеля, хрома, железа в количестве 5-20 мас.% (в пересчёте на оксид).

Рентгенофазовый анализ контрольной пробы (без хромофоров) после обжига при температуре 1200 °С показал, что в ней формируется доминирующая структура сфена ($d=0,327$; $0,283$; $0,209$ нм), также присутствует рутил ($d=0,324$; $0,249$; $0,219$ нм) (рис. 2). В пигментах, полученных по реакции /1/, кроме сфена (доминирующая фаза) и рутила идентифицируются дополнительные кристаллические фазы: в железосодержащих пигментах присутствует титанат железа Fe_2TiO_5 ($d=0,353$, $0,250$ нм) (красно-коричневый), в кобальтсодержащих пигментах – титанат кобальта Co_2TiO_4 ($d=0,254$; $0,150$ нм) (сине-зелёный).

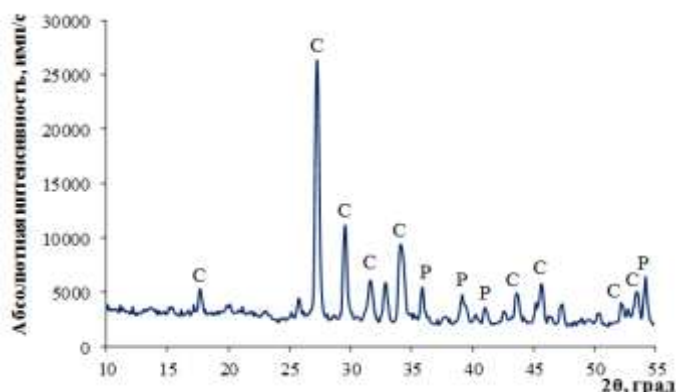
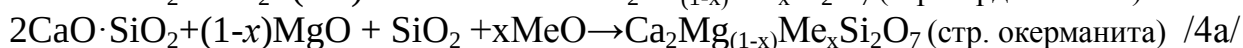
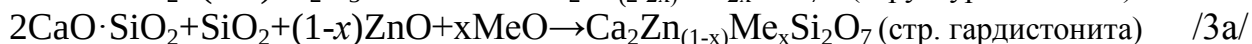
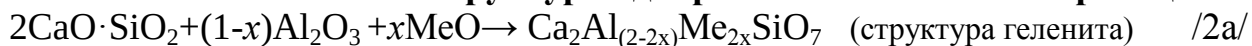


Рис. 2. Рентгенограмма контрольной пробы со структурой сфена. C – сфен ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$); P – рутил (TiO_2) (Тобж=1200 °С)

Синтез пигментов со структурой диортосиликатов вели по реакциям:



где $x=0,1-1$ моль.

Исследования показали, что фазообразование геленита, гардистонита, окерманита в пигментах протекает при температуре 1100 °С.

Введение двухзарядных ионов-хромофоров в состав пигментов почти не влияет на формирование структур диортосиликатов (рис. 3), при добавлении трёхзарядных ионов интенсивность основных структурных пиков снижается. Процесс встраивания ионов-хромофоров в основную кристаллическую структуру сопровождается формированием – шпинелей: NiAl_2O_4 (голубая) – в никельсодержащих гелениновых пигментах, ZnCr_2O_4 (зеленовато-серая), MgCr_2O_4 (зеленовато-коричневая) – в хромсодержащих гардистонитовых и окерманитовых пигментах. В гелениновых пигментах Cr_2O_3 идентифицируется при содержании более 5 мас.%, а в гардистонитовых пигментах – NiO , начиная с концентрации 7 мас. %.

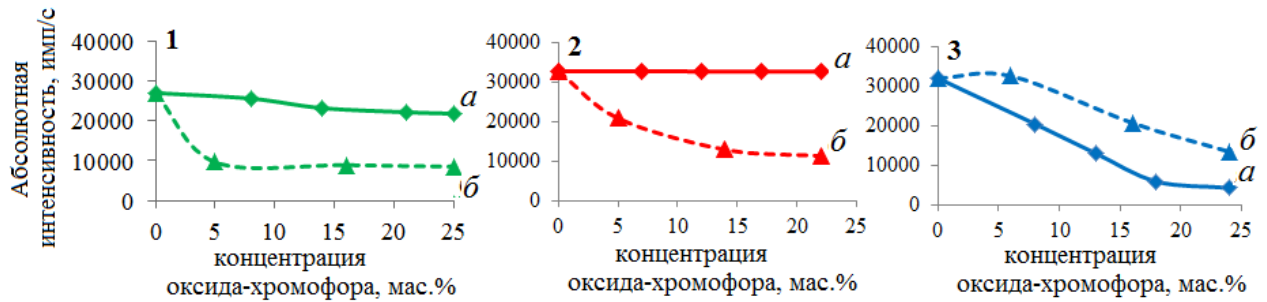
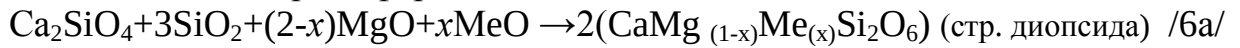


Рис. 3. Изменение интенсивности основного структурного рефлекса 1 – геленита ($d=0,287$ нм); 2 – гардистонита ($d=0,281$ нм); 3 – окерманита ($d=0,287$ нм) в зависимости от содержания оксида-хромофора: а – NiO; б – Cr_2O_3 ; (Тобж=1100 °С)

Пигменты со структурами цепочечных силикатов – волластонита и диопсида, получали в соответствии с реакциями /5/, /6/. Волластонитовые пигменты синтезировали путём введения в шихту из двухкальциевого силиката и кремнезёма ионов-хромофоров (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) в виде водорастворимых солей в количестве 5-15 мас.% в пересчёте на оксид. Диопсидовые пигменты получали путём эквимольного замещения ионов магния на ионы-хромофоры:



где $x=0,3; 0,5$ и $1,0$ моль.

Установлено, что в пигментах, полученных по реакции /5/, при температуре обжига 1200 °С образуется волластонитовая структура ($d = 0,341; 0,323; 0,280$ нм), а в пробах, синтезированных по реакции /6/, формируется более сложная многофазовая структура, включающая диопсид ($d=0,323; 0,299; 0,256$ нм), кристобалит ($d=0,407; 0,353; 0,211$ нм), окерманит ($d=0,351; 0,287$ нм). Кроме того, в составе пигментов идентифицируются оксиды-хромофоры при содержании: оксида никеля 8-10 мас.%, оксида железа 10 мас.%, оксида хрома 5 мас.%. Оксид кобальта не идентифицируется в пигментах вплоть до концентрации 15 мас.% (рис. 4).

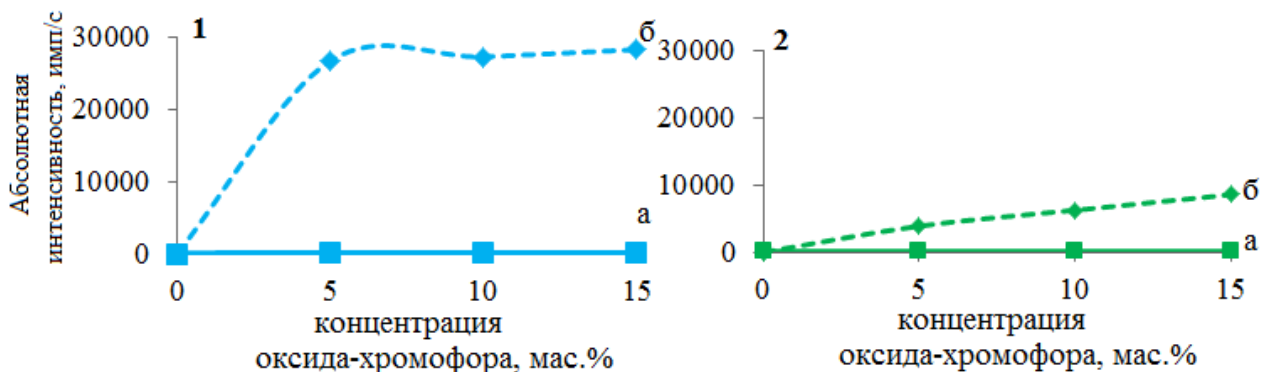
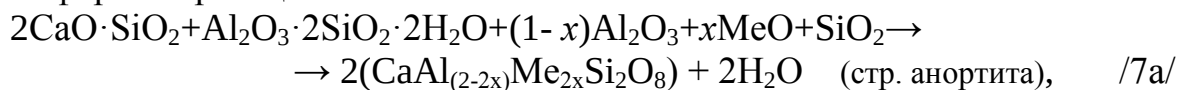


Рис. 4. Изменение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для оксидов-хромофоров: а – CoO; б – Cr_2O_3 ; 1 – волластонитовая структура, 2 – диопсидовая структура

Для получения структуры анортита по реакции /7/ двухкальциевый силикат подшихтовывали каолином Просьяновского месторождения, а также оксидами алюминия и кремния. Окрашенные керамические пигменты получали путём эквимольного замещения оксида алюминия на оксиды-хромофоров по реакции /7а/:



где MeO – оксиды хромофоров; $x=0,3 - 1$ моль.

Исследования показали, что структура анортита формируется при температуре 1200 °С. Доминирующей кристаллической фазой является анортит ($d=0,408; 0,321; 0,213$ нм), также присутствует муллит ($d=0,548; 0,321; 0,255$ нм). Хромофоров оказывают минерализирующее воздействие на синтез анортита. Интенсивность дифракционных максимумов анортита увеличивается, структура становится более упорядоченная по сравнению с пробой без хромофоров (рис. 5). Ионы Co^{2+} полностью встраиваются в кристаллическую решётку анортита. В железосодержащих пигментах при 0,3 моль (7,9 мас.%) идентифицируется оксид железа Fe_2O_3 ($d=0,271; 0,252; 0,169$ нм).

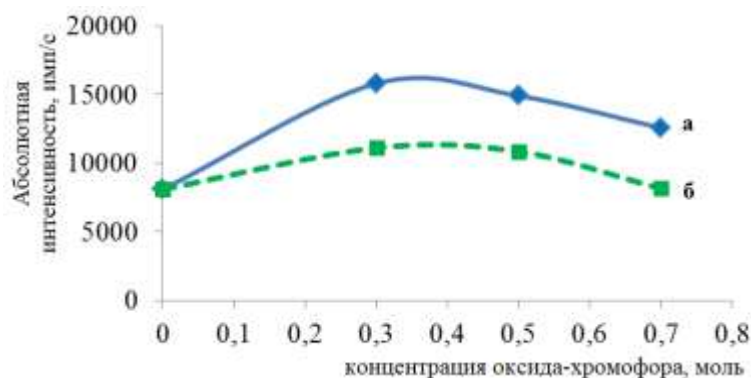


Рис. 5. Изменение интенсивности основного дифракционного максимума, характерного для анортита ($d=0,320$ нм) в зависимости от содержания оксида-хромофора: а – CoO; б – Fe_2O_3 (Тобж=1100 °С)

Анализ данных таблицы 2 показывает, что фазовый состав пигментов неоднороден. Окраска многих пигментов формируется с участием дополнительных цветонесущих фаз. Количественный предел встраивания оксидов-хромофоров в синтезируемые структуры 7-10 мас.%, для геленитовой структуры предел растворимости Cr_2O_3 – 5 мас.%.

В состав двухкальцевого силиката (нефелинового шлама) входит оксид железа в количестве 4,55 мас.%. Это также сказывается на результирующей окраске пигментов, но при переходе к производным кристаллическим структурам двухкальцевый силикат вводится в состав шихты в комбинации с более чистыми реагентами и содержание Fe_2O_3 уменьшается. Присутствие оксида железа в составе нефелинового шлама не оказывает негативного влияния на цветовые свойства железосодержащих, хромовых и никелевых пигментов, меняется лишь цветовой оттенок. Цветовые характеристики некоторых пигментов представлены в таблице 3.

**Таблица 2 – Фазовый состав пигментов, полученных
с использованием $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$**

Исходная структура	Проектируемая структура	MeO* (мас.%)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, %)
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Сфен $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$	CoO (5-15%)	Сфен $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ (87-92%), рутил TiO_2 (3-5%), Co_2TiO_4 (3-10%)
	Волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Cr_2O_3 (5-10%)	Волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (94-97%), Cr_2O_3 (3-6%)
	Диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	NiO (8-16%)	Диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (48-52%), Кристобалит SiO_2 (5-10%), Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (35-39%), NiO (3-8%)
	Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	NiO (7-17%)	Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (90-96%), NiAl_2O_4 (4-10%)
	Гардистонит $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$	Cr_2O_3 (13-22%)	Гардистонит $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (90-93%), ZnCr_2O_4 (7-10%)
	Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	Cr_2O_3 (5-15%)	Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (92-97%), MgCr_2O_4 (3-8%)
	Анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Fe_2O_3 (8-17%)	Анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (60-63%), Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (31-33%), Fe_2O_3 (4-9%)

*MeO – оксид-хромофор, мас.%

**Таблица 3 – Цветовые характеристики пигментов на основе $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Тобж=1100 °C**

№ пигмента	Координаты цветности			Цвет	Длина волны, λ, нм	Чистота тона, Р, %
	x	y	z			
структура сфена						
C6 Ni ²⁺	0,41	0,36	0,33	песочно-жёлтый	591	37
C15 Fe ³⁺	0,56	0,32	0,12	красно-коричневый	610	70
структура волластонита						
B2 Co ²⁺	0,31	0,31	0,38	синевато-серый	482	5
B7 Cr ³⁺	0,33	0,39	0,28	зелёный	546	27
структура диопсида						
Д8 Cr ³⁺	0,38	0,40	0,22	светло-зеленовато-серый	597	69
Д11 Co ²⁺	0,38	0,31	0,31	светло-бежевый	496	13
структура диортосиликатов						
ЛН11Fe ³⁺	0,39	0,35	0,23	красно-кирпичный	596	24
Г2 Co ²⁺	0,29	0,30	0,41	синий	480	10
Г13Fe ³⁺	0,41	0,38	0,21	золотисто-коричневый	591	33
структура анортита						
A2 Co ²⁺	0,23	0,31	0,46	серо-голубой	488	35
A10 Cr ³⁺	0,36	0,41	0,23	травянисто-зелёный	565	43

Раздел 3.2 посвящён исследованию влияния скорости охлаждения при получении волластонитовых пигментов с использованием двухкальциевого силиката на структуру и свойства пигментов. Данный метод заключается в том, что после стадии гелеобразования смесь высушивали и обжигали при заданной температуре с быстрым охлаждением. Рентгенофазовый анализ подтверждает формирование структуры волластонита в образцах, полученных методом закалки. Однако сравнение рентгенограмм показывает (рис. 6), что более совершенная структура формируется при обычном охлаждении. Установлено, что использование быстрого охлаждения при получении кобальтсодержащих пигментов способствует улучшению их цветовых свойств.

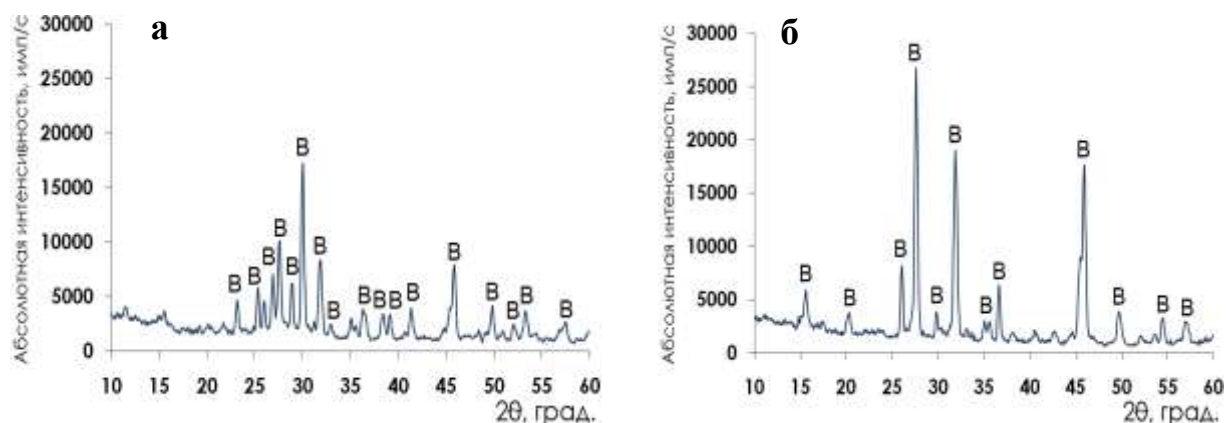
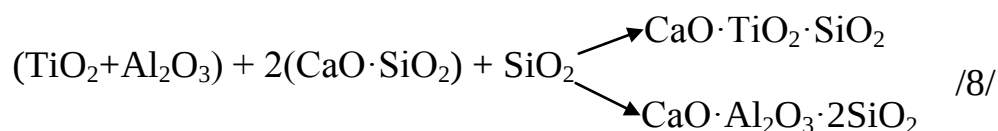


Рис. 6. Рентгенограммы контрольных проб, полученных: а – методом закалки, б – при обычном охлаждении; В – волластонит ($T_{\text{обж}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В разделе 3.3 представлены результаты исследований синтеза керамических пигментов со структурой сфена и анортита с использованием отработанного катализатора, включающего оксиды TiO_2 и Al_2O_3 , по схеме:



Каталитический комплекс Циглера-Натта используется для полимеризации полиэтилена и полипропилена из продуктов пиролиза прямогонных бензинов и представляет собой смесь хлористых солей алюминия и титана. Прокаливание отходов при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет получить тонкодисперсную гомогенную смесь оксидов алюминия и титана. Керамические пигменты получали путём введения в шихту, содержащую отработанный катализатор, волластонит и кремнезём, окрашивающие соли железа, кобальта, хрома, никеля в количестве 3–20 мас.% (в пересчете на оксид).

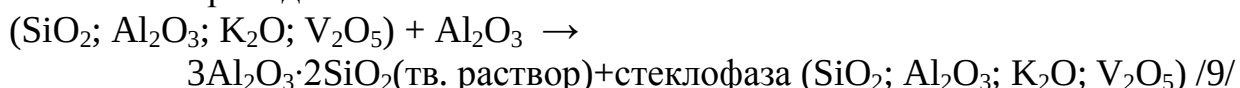
Установлено, что образцы имеют многофазную кристаллическую структуру: на рентгенограммах идентифицируются рефлексы анортита, сфена и волластонита. Добавка никеля способствует образованию структуры анортита. Оксиды никеля и железа при превышении содержания в пигментах

10 мас.%, не полностью встраиваются в структуру, а выделяются в виде самостоятельной фазы.

В разделе 3.4 представлены результаты синтеза пигментов муллитового состава на основе другого промышленного отхода – отработанного ванадиевого катализатора.

Ванадиевый катализатор используется при получении серной кислоты контактным методом. Сырьевыми материалами для катализатора являются природный диатомит, оксид ванадия (V) и сульфат калия. В состав отработанного ванадиевого катализатора входит как структурообразующие оксиды SiO_2 , Al_2O_3 так и цветонесущий оксид V_2O_5 , который используется в составе многих пигментов различной цветовой гаммы.

Синтез проводили по схеме:



Рентгенофазовый анализ показал, что при 1100 °С получена полифазная структура, состоящая из муллита и корунда, в небольшом количестве присутствует лейцит. С повышением температуры обжига до 1200 °С интенсивность всех пиков снижается, что говорит о некотором разупорядочении и аморфизации структуры. Установлено, что добавки оксида хрома активизируют кристаллизацию муллита, в отличие от оксида кобальта. Предполагается, что процесс изоморфного вхождения ионов-хромофоров в муллитовую структуру идёт в позициях Al^{3+} . Исходя из близости ионных радиусов и равенства зарядов, данный процесс активнее идёт при участии Cr^{3+} , чем Co^{2+} . Оксид кобальта вступает в реакцию с оксидом алюминия с образованием шпинели CoAl_2O_4 , которая придаёт пигментам ярко-синюю окраску. Данные электронной микроскопии подтверждают образование муллита и корунда (рис. 7).

В работе были определены цветовые характеристики пигментов (табл. 4), полученных по реакциям /8/ и /9/.

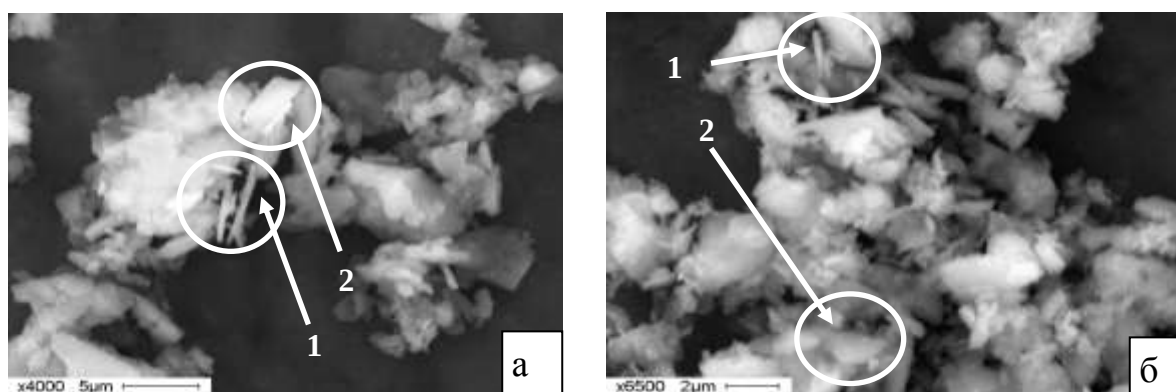
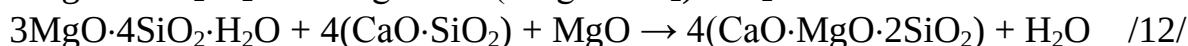
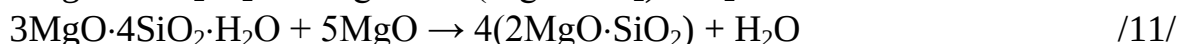


Рис. 7. Микрофотографии пигментов муллито-корундового состава: а – контрольной проба, б – хромсодержащий пигмент; 1 – муллит, 2 – корунд

Таблица 4 – Цветовые характеристики керамических пигментов на основе системы $\text{CaO-R}_2\text{O}_3(\text{RO}_2)\text{-SiO}_2$

№ пигмента	Координаты цветности			Цвет	Длина волны, λ, нм	Чистота тона, Р, %
	x	y	z			
структура сфена и анортита						
Ц 1 (Co ²⁺)	0,32	0,34	0,34	зеленовато-синий	493	10
Ц 6 (Ni ²⁺)	0,37	0,35	0,28	оливковый	590	19
Ц 7 (Fe ³⁺)	0,39	0,35	0,26	песочный	598	24
пигменты муллито-корундового состава						
ОМ3 (Co ²⁺)	0,24	0,25	0,51	синий	480	20
ОМ6 (Ni ²⁺)	0,29	0,34	0,37	бирюзовый	493	17
ОМ8 (Cr ³⁺)	0,33	0,35	0,32	тёмно-оливковый	540	10
ОМ10 (Fe ³⁺)	0,35	0,35	0,30	красновато-коричневый	580	12

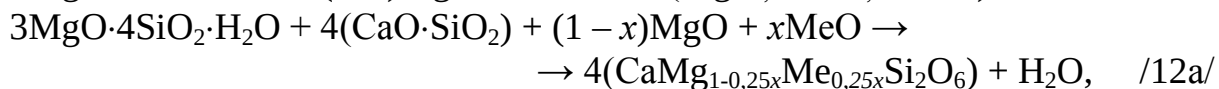
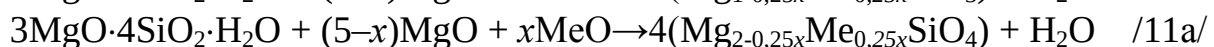
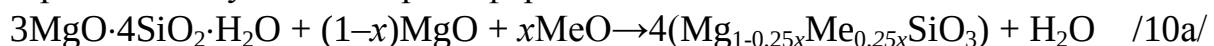
В четвертой главе исследовали влияние минерализаторов – топазового концентрата, фторида натрия и борной кислоты на получение керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида, синтезируемых из талька по реакциям:



Данные реакции идут при температурах 1250 – 1300 °С. Для снижения температуры синтеза, повышения содержания целевого продукта реакции, улучшения цветовых свойств пигментов в составы шихт вводили минерализаторы.

В работе использовали тальк Алгуйского и волластонит Слюдянского месторождений. Минералы подвергали тонкому измельчению до остатка на сите № 0063 не более 2%.

Для получения окрашенных кристаллических структур реакции /10/, /11/, /12/ проводили с участием хромофоров:



где $x=0.1-1$ моль, MeO – оксиды металлов-хромофоров.

В шихту одного и того же состава добавляли разные минерализаторы – топазовый концентрат месторождения «Копна» (Кемеровская обл.), фторид натрия и борную кислоту в количестве 3 мас.% сверх 100% шихты. Обжиг проводили при температурах 1100 – 1200 °С.

Для анализа минерализирующего воздействия топазового концентрата, фторида натрия и борной кислоты сравнивали абсолютные интенсивности основных дифракционных максимумов, характерных для метасиликата магния (протоэнстатита) $d=0,316$ нм, форстерита $d=0,246$ нм и диопсида

$d=0,299$ нм, полученных при добавлении различных минерализаторов (рис. 8).

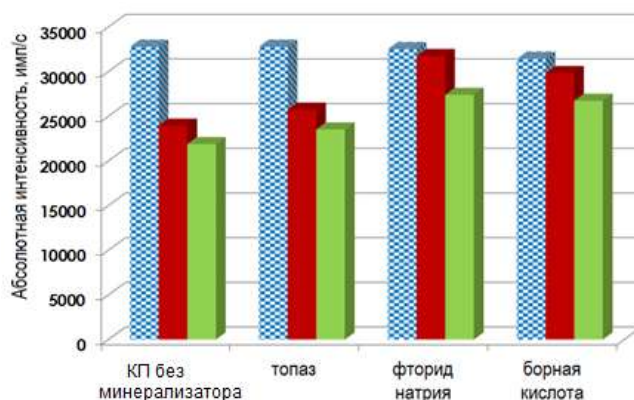


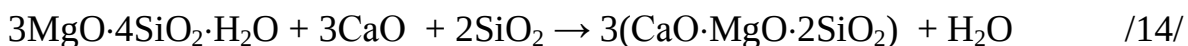
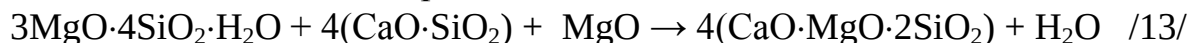
Рис. 8. Диаграмма изменения интенсивности основного структурного максимума: - метасиликата магния ($d=0,318$ нм); - форстерита ($d=0,246$ нм); - диопсида ($d=0,301$ нм)

Анализ результатов показывает, что в реакциях синтеза форстерита и диопсида наиболее активным минерализатором выступает NaF. Борная кислота также стимулирует кристаллизацию данных структур. На синтез метасиликата магния рассмотренные минерализаторы не оказывают какого-либо влияния.

Более слабое минерализирующее воздействие топаза ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$) по сравнению с фторидом натрия объясняется тем, что при одинаковом количестве этих веществ активного фтор-иона содержится в NaF в 3 раза больше. Однако следует отметить положительное влияние топаза на цветность пигментов. Минерализирующее действие топаза обусловлено активным влиянием фторид – ионов газовой фазы, выделяющихся при его разложении и обеспечивающих повышение реакционной способности смеси во всем объёме. Этот процесс не сопровождается образованием легкоплавких эвтектик, как при добавлении NaF и борной кислоты, пигменты получают в виде окрашенных порошков, а не трудноизмельчаемых спеков.

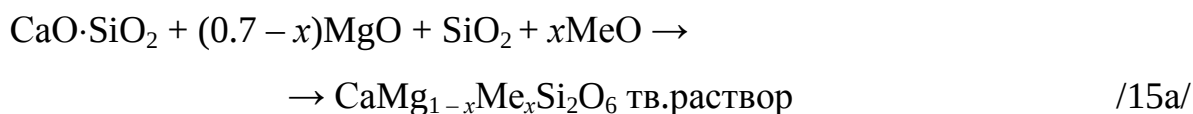
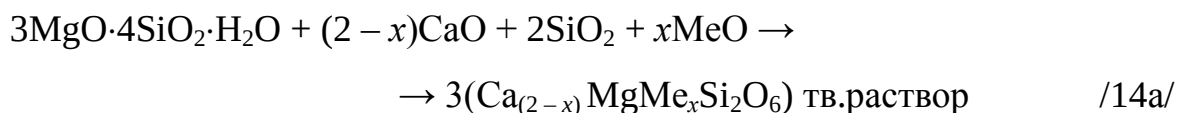
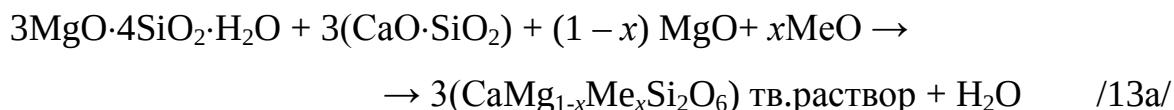
В пятой главе исследовали влияние отклонения соотношения исходных компонентов от стехиометрического на процессы синтеза керамических пигментов со структурой диопсида.

Известно, что проблемой многих реакций синтеза керамических пигментов является неоднородный многофазовый состав продуктов реакции. В представленной работе для повышения выхода целевого продукта реакции, снижения количества фаз, улучшения однородности состава пигментов предлагается исходные компоненты брать в нестехиометрическом соотношении. Исследовали реакции синтеза диопсидовых пигментов:



В /13/-ой реакции уменьшили количество волластонита, в /14/-ой и /15/-ой реакциях, соответственно, уменьшили содержание «активных» оксидов – CaO и MgO, имеющих более высокие коэффициенты диффузии по сравнению с природными минералами и оксидом кремния.

При введении хромофоров и уменьшении содержания указанных компонентов данные реакции принимают вид:



где $x = 0.1-1$ моль, MeO – оксиды металлов-хромофоров.

Обжиг пигментов проводили при температурах 1150-1250 °С. Установлено, что в нестехиометрических реакциях /13a/ и /14a/ происходит формирование более совершенной диопсидовой структуры, о чём свидетельствуют увеличение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для диопсида и снижение интенсивности рефлексов, характерных для других продуктов реакции.

В /15/-ой реакции уменьшение количества MgO не дало повышения выхода основного продукта – диопсида, а привело к образованию сложной кристаллической структуры, включающей окерманит, диопсид и кристобалит.

При добавлении хромофоров в количестве 5 – 12 мас.% наблюдается снижение общей интенсивности дифракционных максимумов (рис. 9). Оксид кобальта встраивается в диопсидовую структуру с образованием твёрдых растворов. Оксид хрома при содержании в пигментах более 10 мас.% выделяется в виде самостоятельной фазы, что приводит к разупорядочению кристаллической структуры.

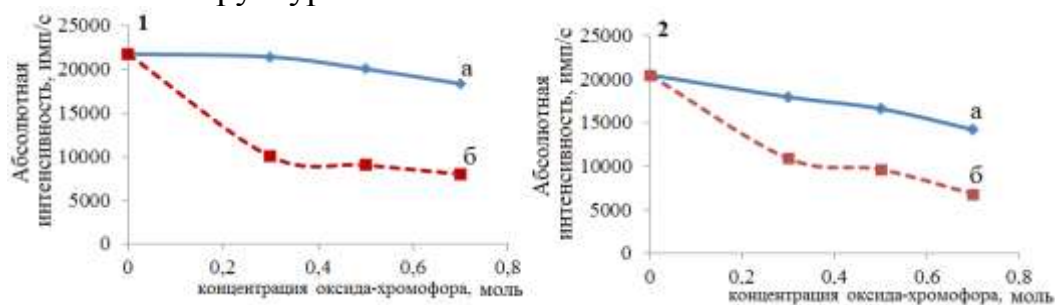


Рис. 9. Изменение интенсивности основного дифракционного максимума, характерного для диопсида ($d=0,299$ нм) в зависимости от содержания оксида-хромофора: 1 – реакция /13/, 2 – реакция /14/; а – CoO; б – Cr₂O₃; (Тобж=1200 °С)

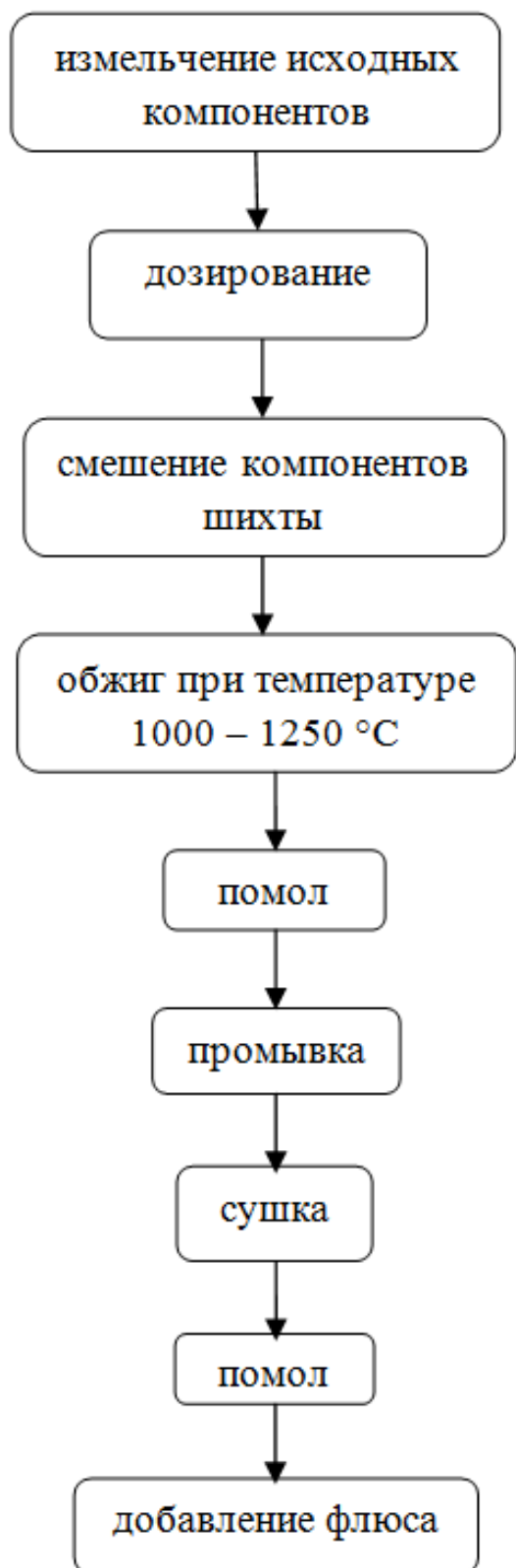


Рис. 10. Технологическая схема получения керамических пигментов

Визуальный анализ пигментов позволяет сделать вывод, что одни и те же хромофоры дают близкие цветовые оттенки в реакциях: никель – салатные, жёлто-зелёные; хром – серо-зелёные, травянистые; железо – абрикосово-коричневый, красно-коричневые, шоколадные. Цвет кобальтсодержащих пигментов меняется кардинально от сиреневого в /13/ и /14/-ой до ярко-синего в /15/. Появление синей окраски связано с тетрагональной симметрией структуры β – кристобалита, способствующей расщеплению d-подуровней иона Co^{2+} по тетраэдрической схеме. Кроме того, в структуре окерманита при замещении ионов Mg^{2+} ионы Co^{2+} попадают в тетраэдрическую координацию, вследствие чего образуется синяя окраска.

В результате проведённых исследований были получены керамические пигменты широкой цветовой гаммы, с устойчивыми кристаллическими структурами.

На рис. 10 представлена технологическая схема получения пигментов. Данная схема может быть предложена для промышленного применения.

В работе было изучено поведение синтезированных пигментов при использовании в составах подглазурных и надглазурных красок, при окрашивании глазурей.

В соответствии со степенью устойчивости керамических пигментов к высоким температурам, воздействию глазурей и флюсов, можно выделить области их применения (табл. 5).

Таблица 5 – Области применения синтезированных пигментов

Исходная структура	Полученная структура	Цвет	Темпе- ратура °C	Область применения
двухкальцие- вый силикат 2CaO·SiO ₂	Волластонит CaO·SiO ₂	(Co ²⁺) – тёмно-синий	1250	надглазурные и подглазурные керамические краски, объёмное окрашивание керамических масс, отделочных материалов, сухих строительных смесей
	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂	(Fe ³⁺) – кирпичный	1200	
	Геленит 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	(Co ²⁺) – голубой		
	Гардистонит 2CaO·ZnO·2SiO ₂	(Co ²⁺) – фиолетовый (Cr ³⁺) – оливковый		
	Окерманит 2CaO·MgO·SiO ₂	(Ni ²⁺) –коричневый		
	Анортит CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	(Cr ³⁺) – зелёный	1100	окрашивание легкоплавких глазурей, стёкол, надглазурные краски
	Сфен CaO·TiO ₂ ·SiO ₂	(Ni ²⁺) – песочный		
смесь (Al₂O₃+TiO₂)	структура сфена-анортита	(Ni ²⁺ и Cr ³⁺) – светло- шоколадный	1200	окрашивание легкоплавких глазурей, надглазурные краски, объёмное окрашивание керамических масс
ванадиевый катализатор (Al₂O₃+SiO₂+ K₂O+V₂O₅)	муллито- корундовый состав	(Ni ²⁺) – бирюзовый	1200	
волластонит CaO·SiO ₂	диопсид CaO·MgO·2SiO ₂	(Co ²⁺) – сиреневый	1200	
талък 3MgO·4SiO ₂ · ·H ₂ O	диопсид CaO·MgO·2SiO ₂	(Fe ³⁺) – шоколадный	1200	
	форстерит 2MgO·SiO ₂	(Co ²⁺) – ярко- розовый	1300	огнеупорные подглазурные, внутриглазурные краски
	метасиликат магния MgO·SiO ₂	(Cr ³⁺) – ярко-зелёный	1250	

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Техногенные отходы, содержащие двухкальциевый силикат, являются основой для получения керамических пигментов различных кристаллических структур. Для сфеновых, анортитовых пигментов оптимальная температура синтеза – 1100 °С, область их использования – в составах надглазурных красок, легкоплавких глазурей. Геленитовые, гардистонитовые, окерманитовые пигменты выдерживают температуру 1200 °С, они пригодны для надглазурных и подглазурных керамических красок. Пигменты, полученные с использованием двухкальциевого силиката (нефелинового шлама) можно применять в отделочных материалах, в сухих строительных смесях.
2. Структуры окерманита, гардистонита, синтезированные с использованием двухкальциевого силиката, имеют количественный предел встраивания оксидов-хромофоров 7-10 мас.%, для геленитовой структуры предел растворимости Cr_2O_3 – 5 мас.%.

3. При обработке двухкальциевого силиката соляной кислотой и образовании геля на стадии подготовки шихты процессы формирования кристаллической структуры пигментов и встраивания ионов-хромофоров идут более интенсивно, в области пониженных температур 1100 °С.
4. Кобальтсодержащие волластонитовые пигменты из двухкальциевого силиката, полученные методом быстрого охлаждения, отличаются лучшими цветовыми характеристиками, но их структура представлена неравновесными продуктами.
5. Керамические пигменты, синтезированные с использованием оксидной композиции ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), имеют поликристаллическую структуру, включающую сфен и анортит. Пигменты, полученные на основе кремнезёмсодержащего отхода (ванадиевого катализатора) имеют мулито-корундовый состав. Данные пигменты могут использоваться для объёмного окрашивания керамических масс, строительных материалов.
6. Фторид натрия оказывает минерализирующее действие на формирование структур форстеритовых, диопсидовых пигментов из талька. Небольшие добавки топаза (3 мас.%) способствуют повышению насыщенности тона и яркости пигментов.
7. В реакциях синтеза диопсидовых керамических пигментов из талька и волластонита выход целевого продукта на 10-15 % полнее при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в центральной печати

1. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов из талька // Стекло и керамика. – 2009. – № 6. – С. 28-30.
2. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В., Горбатенко В.В. Исследование нестехиометрических реакций получения керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2011. – №3. – С. 8-11.
3. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурой диортосиликатов // Известия ТПУ. Химия. – 2011. – Т. 318. – №3. – С. 31-36.

Патенты и заявки на изобретение

4. Патент №2424988 РФ. МПК C03C 1/04. Шихта для получения керамического пигмента синего цвета в системе CaO-MgO-SiO_2 / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. // Заявлено 28.12.09. Опубл. 27.07.2011. Бюл. №21

Другие публикации

5. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида // Сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Современные техника и технологии”. – Томск, 2008. – Т.3. – С. 512-514.

6. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б. Исследование влияния минерализаторов на синтез керамических пигментов с использованием талька // Материалы XII международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных. – Томск, 2008. – С. 816-818.

7. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б. Получение керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида с использованием минерализаторов // IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск, 2008. – С. 42-43.

8. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Исследование нестехиометрических реакций получения керамических пигментов со структурой диопсида // X Юбилейная Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск, 2009. – С. 38.

9. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Исследование реакций получения диопсидовых керамических пигментов с использованием природных минералов // Труды XIII Международного симпозиума студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова. – Томск, 2009. – С. 848-850.

10. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение диопсидовых керамических пигментов с использованием талька и волластонита // Сборник трудов XV международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Современные техника и технологии”. – Томск, 2009. – Т.2. – С. 72-73.

11. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Исследование нестехиометрических реакций получения керамических пигментов с использованием природных минералов талька и волластонита // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов Том XXIII, №7 (100) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2009. – С. 50-53.

12. Лисеенко Н.В., Васильченко Ю.О., Седельникова М.Б. Получение керамических пигментов со структурой окерманита с использованием стадии гелеобразования // XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск, 2010. – С. 93 – 95.

13. Wasilchenko Y.O., Liseenko N.V., Kautzman E.J., Sedelnikova M.B. Rosanova Ya.V. Producing of ceramic pigments with akermanite structure // Prospects of fundamental sciences development VI International Conference of students and young scientists Russia. – Tomsk, 2010. – P. 756-757.

14. Лисеенко Н.В., Васильченко Ю.О., Кауцман Е.Я., Седельникова М.Б. Получение окерманитовых керамических пигментов с использованием

природного волластонита и нефелинового шлама // Труды XIV Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных. – Томск, 2010. – 2-е издание, Т.2. – С. 490-492.

15. Sedelnikova M.B., Liseenko N.V., Pogrebenkov V.M. Production of nanostructure ceramic pigments // German-Russian Forum Nanophotonics and Nanomaterials Tomsk, Russia, 16–17.09.2010.

16. Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б. Синтез керамических пигментов муллитового состава на основе отхода промышленного производства // XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск, 2011. – С. 68-70.