УДК 666.291.3

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Б. Седельникова, Н.В. Лисеенко, В.В. Горбатенко

Томский политехнический университет
E-mail: smb@mail.tpu.ru

Получены керамические пигменты с использованием техногенного кремнезёмсодержащего отхода – ванадиевого катализатора. В составе пигментов наряду с преобладающей фазой муллита идентифицируется корунд. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что оксиды хрома и железа встраиваются в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяются в свободном виде. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель $CoAl_2O_4$. Разработанные пигменты выдерживают температуру обжига 1200 ºС, их можно рекомендовать для получения керамических красок, цветных глазурей, для окрашивания строительных материалов.

Ключевые слова:
Ванадиевый катализатор, хромофор, ионный радиус, кристаллическая структура.

Key words:
Vanadic catalyst, chromophore, ion radius, crystal structure.

Седельникова Мария Борисовна, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: smb@tpu.ru
Область научных интересов: закономерности синтеза керамических пигментов с использованием природного минерального сырья и промышленных отходов.

Лисеенко Наталья Владимировна, аспирант кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: nvliseenko@mail.ru
Область научных интересов: получение керамических пигментов с использованием природного и техногенного минерального сырья.

Горбатенко Виктория Валерьевна, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: vikval@mail.ru
Область научных интересов: керамические материалы, твердофазные реакции.

Введение

В настоящее время для строительной индустрии требуются декоративные строительные материалы, при производстве которых используются керамические пигменты, краски, декоративные глазури. Обычно для получения пигментов и красок используют высокосортное дорогостоящее сырьё. Для массового строительства необходимы недорогие, доступные пигменты на основе нетрадиционного сырья – природных минералов и техногенных отходов.

На территориях предприятий металлургической, машиностроительной и химической промышленности страны складируются тысячи тонн твёрдых отходов, которые во многих случаях могут рассматриваться как техногенное сырьё для других технологий, в том числе для производства пигментов и декоративных строительных материалов. Актуальной проблемой становится комплексное использование сырьевых материалов, создание безотходных производств.

Есть ряд работ, посвященных данной проблеме. Так, например, синтезированы керамические пигменты, представляющие собой микрогранулы отходов, образующихся в процессе шлифовки оптических стёкол [1], поверхность которых покрыта двумя слоями – кремнезёмом и кристаллами α-Fe_2O_3, α-Al_2O_3 и $FeAl_2O_4$. Пигменты можно использовать для изготовления эмалей по стеклу, металлу и фарфору. Получены пигменты с использованием сфенового, апатитового и нефелинового концентратов [2]. В работе [3] для синтеза керамических пигментов использовали отработанные катализаторы ГИАП-10 и ГИАП-16,

содержащие соответственно соединения цинка и никеля. Синтезированы керамические пигменты с использованием техногенных отходов: отработанного ванадиевого катализатора, отработанного каталитического комплекса Циглера-Натта [4].

При выборе сырьевых материалов для производства керамических пигментов необходимо руководствоваться определёнными требованиями: постоянство химического состава, чистота (отсутствие окрашивающих примесей), способность образовывать устойчивые кристаллические структуры, наличие элементов-хромофоров.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран отработанный ванадиевый катализатор (включающий оксиды SiO_2, Al_2O_3, V_2O_5, K_2O).

В работе [4] с использованием отработанного ванадиевого катализатора получены керамические пигменты со структурой калиевого полевого шпата. Однако недостатком данных пигментов является невысокая температура синтеза 800…950 ºС и, следовательно, ограниченная область использования – в надглазурных керамических красках и для окрашивания легкоплавких глазурей.

В данной работе исследована возможность получения жаростойких керамических пигментов муллитового состава с использованием отработанного ванадиевого катализатора, учитывая содержание кристаллообразующих оксидов SiO_2 и Al_2O_3.

Ванадиевый катализатор применяется при получении серной кислоты контактным методом. В работе использовали отработанный ванадиевый катализатор Кемеровского ОАО «Азот», химический состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исходного сырья

Сырьё	Содержание оксидов, мас. %				$\Delta m_{прк}$
	SiO_2	Al_2O_3	V_2O_5	K_2O	
Отработанный ванадиевый катализатор	64,90	5,20	6,20	9,10	14,60

Катализатор содержит как структурообразующие оксиды SiO_2, Al_2O_3 так и цветонесущий оксид V_2O_5, который входит в состав многих пигментов. При дополнительной подшихтовке ванадиевого катализатора оксидом алюминия можно получить структуру муллита.

Кристаллическая структура муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) сходна со структурой силлиманита, несмотря на некоторое различие их составов. Характерной особенностью структуры муллита является наличие двух типов ионов Al^{3+}: половина их входит в решётку с координационным числом 6, другая половина – с координационным числом 4 [5]. Пигменты со структурой муллита широко распространены и хорошо изучены. Их синтезируют из чистых оксидов при температурах 1300…1350 ºС [6].

Для получения стехиометрического состава муллита по реакции (1) смешивали тонкомолотые сырьевые материалы – 33,62 мас. % отработанного ванадиевого катализатора и 51,06 мас. % оксида алюминия квалификации «ч.»:

$$(SiO_2; Al_2O_3; K_2O; V_2O_5) + Al_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(\text{тв. раствор}) + \text{стеклофаза } (SiO_2; Al_2O_3; K_2O; V_2O_5) \quad (1)$$

В качестве хромофоров использовали соединения элементов 3-d подгруппы: Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}. В табл. 2 представлен компонентный состав пигментов. Полученные смеси обжигали при температурах 1100…1200 ºС.

Результаты

Установлено, что в результате обжига пробы без хромофоров при температуре 1100 ºС получена полифазная структура, состоящая из муллита (d = 0,540; 0,348; 0,255 нм) и корунда (d = 0,282; 0,208; 0,173 нм), в небольшом количестве идентифицируется лейцит (d = 0,326; 0,2827 нм), рис. 1. Данные электронной микроскопии подтверждают образование муллита и корунда (рис. 2): для муллита характерны игольчатые кристаллы, форма кристаллов корунда – пластинчатая.

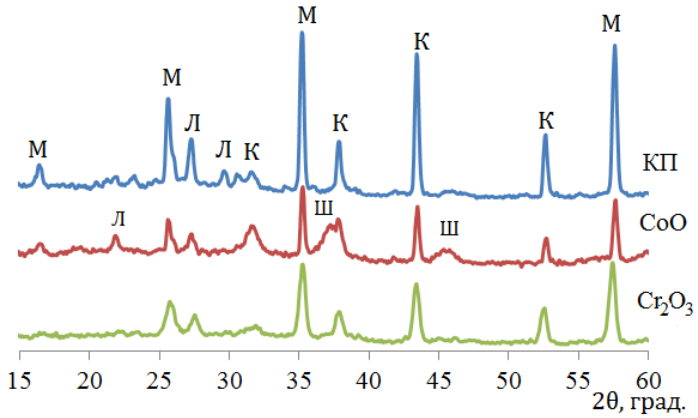

Рис. 1. Рентгенограммы контрольной пробы и пигментов муллитового состава ($T_{обж}$ = 1100 ºС): М – муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), К – корунд (Al_2O_3), Л – лейцит ($K[AlSi_2O_6]$), Ш – шпинель $CoAl_2O_4$

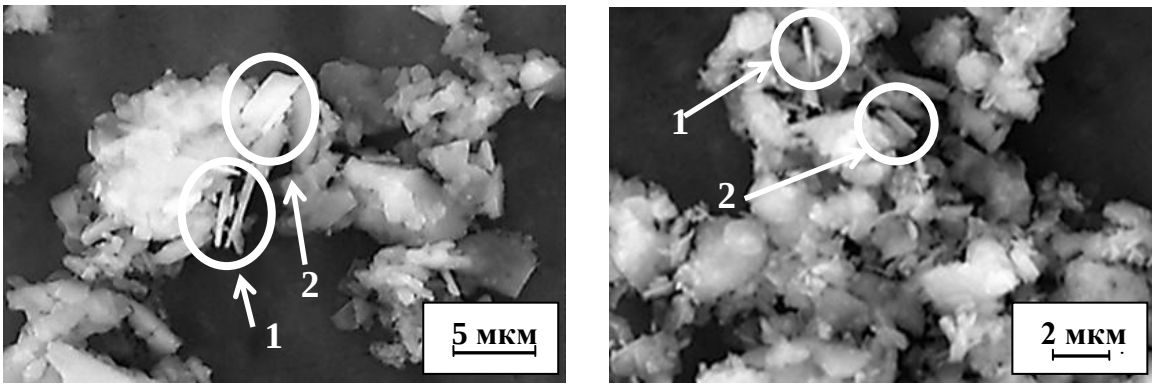

Рис. 2. Микрофотографии образцов муллитового состава: а) контрольной пробы, б) хромсодержащего пигмента; 1) муллит, 2) корунд ($T_{обж}$ = 1100 ºС)

Таблица 2. Компонентный состав пигментов муллитового состава

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %					
	Катал-р	Al_2O_3	CoO	NiO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
КП	42,03	57,97	–	–	–	–
ОМ1	37,7	57,3	5	–	–	–
ОМ2	35,7	54,3	10	–	–	–
ОМ3	33,7	51,3	15	–	–	–
ОМ4	37,7	57,3	–	5	–	–
ОМ5	35,7	54,3	–	10	–	–
ОМ6	33,7	51,3	–	15	–	–
ОМ7	37,7	57,3	–	–	5	–
ОМ8	35,7	54,3	–	–	10	–
ОМ9	37,7	57,3	–	–	–	5
ОМ10	35,7	54,3	–	–	–	10
КП – контрольная проба без хромофоров						

С повышением температуры обжига пигментов до 1200 ºС наблюдается некоторая аморфизация их структуры, связанная с высоким содержанием в составе ванадиевого катализатора легкоплавкого оксида К2О (9,1 мас. %).

Рентгенограммы пигментов показывают, что при повышении содержания хромофоров в пигментах происходит снижение интенсивности дифракционных рефлексов (рис. 2). Это связано с нарушением симметрии и искажением кристаллической решётки при встраивании ионов-хромофоров в структуру и образовании твёрдых растворов. Предполагается, что процесс изоморфного вхождения ионов-хромофоров в муллитовую структуру идёт в позициях алюминия Al^{3+} (r_{Al}^{3+} = 0,053 нм). Исходя из близости ионных радиусов и равенства зарядов, данный процесс активнее идёт при участии Cr^{3+} (r_{Cr}^{3+} = 0,063 нм) и Fe^{3+} (r_{Fe}^{3+} = 0,064 нм), чем Co^{2+} (r_{Co}^{2+} = 0,072 нм) и Ni^{2+} (r_{Ni}^{2+} = 0,069 нм). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что оксиды хрома и железа встраивается в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяется в свободном виде. По данным авторов [7] максимальное содержание Fe_2O_3 в муллите составляет 10…12 мас. % при температуре 1450 ºС. Кроме того, есть сведения, что максимальная растворимость Fe_2O_3 в муллите при температуре 1600 ºС составляет 12 мас. %, Cr_2O_3 – 10 мас. % [8].

В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель $CoAl_2O_4$ (d = 0,242; 0,200 нм), в результате чего пигменты окрашены в ярко-синие тона. В результате визуального осмотра синтезированных пигментов установили, что оттенки кобальтсодержащих пигментов меняются от голубых до синих в зависимости от концентрации ионов CoO (табл. 3). Оксид никеля NiO придаёт пигментам бирюзовый цвет, оксид железа Fe_2O_3 – красно-коричневый. Окраска хромсодержащих пигментов меняется от коричневато-розовой (5 мас. % Cr_2O_3) до тёмно-оливковой (10 мас. % Cr_2O_3). Это зависит от величины поляризации и от расстояния между ионом хрома и окружающими ионами. Чем больше расстояние между Cr^{3+} и O^{2-}, тем слабее связи, тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра, а значит пигменты окрашены в зелёные тона.

Пигменты муллитового состава опробовали в качестве надглазурных красок (табл. 3). Получены голубые, бирюзовые, красные, коричневые краски. При надглазурном покрытии цвет пигментов не изменился.

Таблица 3. Цвет пигментов и некоторых надглазурных красок

№ пигмента	Цвет надглазурных красок		
	$T_{обж}$ = 1100 ºС	$T_{обж}$ = 1200 ºС	$T_{обж}$ = 850 ºС
ОМ1 (Co^{2+})	голубой	зеленовато-синий	голубой
ОМ3 (Co^{2+})	синий	синий	синий
ОМ4 (Ni^{2+})	светло-зелёный	светло-оливковый	светло-зелёный
ОМ6 (Ni^{2+})	бирюзовый	бирюзовый (темнее)	бирюзовый
ОМ8 (Cr^{3+})	тёмно-оливковый	тёмно-оливковый	коричневато-красный
ОМ9 (Fe^{3+})	светло-коричневый	красновато-коричневый	коричневый
ОМ10(Fe^{3+})	коричневый	красновато-коричневый	коричневый

Для определения цветовых характеристик (табл. 4) на спектрофотометре Cary 100 Scan были сняты спектральные кривые отражения, представленные на рис. 3. Наиболее яркими оттенками характеризуются кобальтовые пигменты – чистота тона 30 %.

Таблица 4. Цветовые характеристики керамических пигментов ($T_{обж}$ = 1200 ºС)

№ пигмента	Координаты цветности			Длина волны, λ, нм	Чистота тона, Р, %.
	x	y	z		
ОМ3 (Co^{2+})	0,21	0,21	0,58	476	30
ОМ6 (Ni^{2+})	0,29	0,34	0,36	493	17
ОМ8 (Cr^{3+})	0,33	0,35	0,33	540	10
ОМ10 (Fe^{3+})	0,35	0,35	0,30	580	12

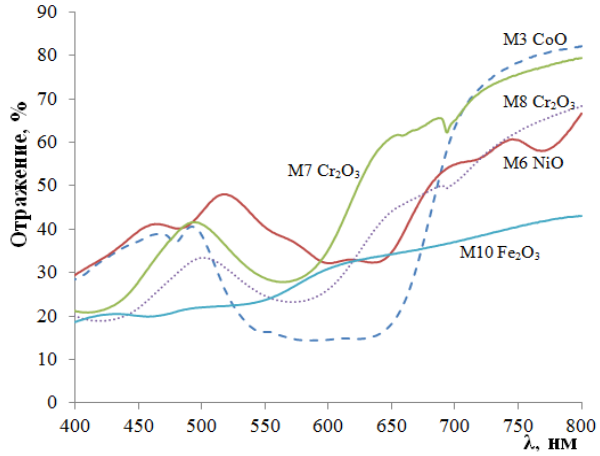

Рис. 3. Спектральные кривые отражения образцов ($T_{обж}$ = 1200 ºС)

Выводы

Получены керамические пигменты с использованием техногенного кремнезёмсодержащего отхода – ванадиевого катализатора. В составе пигментов наряду с преобладающей фазой муллита идентифицируется корунд.

Установлено, что оксиды хрома и железа встраиваются в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяется в свободном виде, в кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель $CoAl_2O_4$. Кобальтовые пигменты характеризуются наиболее яркими оттенками с чистотой тона 30 %.

Разработанные пигменты выдерживают температуру обжига до 1200 ºС, их можно рекомендовать для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей, для окрашивания строительных материалов. Благодаря использованию доступного недорогого сырья многие керамические заводы смогут наладить выпуск декоративной строительной керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Жигалова О.Л., Зонов Ю.Г. Использование промышленных отходов при получении керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2006. – № 12. – С. 26–28.
2. Герасимова Л.Г., Лазарева И.В., Алексеев А.И., Галтнурова Л.А. Пигменты и наполнители из техногенных отходов // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 32–34.
3. Саркисов П.Д. Использование отходов химической промышленности при производстве шлакоситалла и стеклокристаллических материалов. – М.: Всес. НИИ экономики строительных материалов. – Сер.11. Стекольная промышленность. – 1985. – Вып. 4. – С. 12–14.
4. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Горбатенко В.В., Кауцман Е.Я. Керамические пигменты для строительной керамики // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 3–7.
5. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
6. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.
7. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. – Л.: Наука, 1972. – С. 448.
8. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

Поступила 23.11.2011 г.