

УДК 666.291:675.8

Омельченко В.В., Шевченко А.Ю. (ДонНТУ)

КЕРАМІЧНІ ПІГМЕНТИ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ

Досліджена можливість отримання керамічних пігментів з використанням відходів виробництва (шламу шкіряного виробництва, відпрацьованих кобальтового, нікелевого та ванадієвого каталізаторів). Запропонована технологія виготовлення керамічних пігментів з використанням техногенних відходів і склади керамічних пігментів.

Ключові слова: керамічний пігмент, техногенні відходи, хромофорні оксиди, глазур, керамічна плитка.

Основою виробництва керамічних фарб служать жаростійкі пігменти у вигляді забарвлених оксидів металів та їх сполук, алюмінатів і силікатів типу шпінелей, вілемітів, молібдатів, вольфраматів, ванадатів. Керамічні пігменти одержують в основному високотемпературним синтезом з хімічно чистих компонентів, що зумовлює їх високу вартість. У той же час постійні екологічні проблеми нашого регіону потребують якісно нових підходів, науково-обґрунтованих рішень по створенню ефективних технологій утилізації відходів. На території Донецької області кількість відходів з кожним роком все зростає. Площа земель, що зайнята відходами, наближується до 2% території області. Тому представляється доцільним звернутися до відходів промислового виробництва, які містять кольорові компоненти. Метою даної роботи є розробка одного із шляхів утилізації відходів — використання їх для отримання пігментів, які можна використовувати для забарвлення керамічної глазури.

Об'єктами дослідження були вибрані такі відходи: шлам цеху по переробці шкіряної сировини, відпрацьовані кобальтовий, ванадієвий та нікелевий каталізатори. Хімічний склад відходів дозволив припустити можливість отримання керамічних пігментів на їх основі (таблиця 1).

Таблиця 1. Хімічний склад відходів

Назва відходу	Вміст оксидів (мас.%)											
	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	CoO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	NiO	В.п.п
Шкіряний шлам	29,8	4,5	3,0	22,0	1,3							39,4
Кобальтовий каталізатор						5,0	0,2	68,9	12,0			13,1
Ванадієвий каталізатор				22,0	58,0					7,0		13,0
Нікелевий каталізатор								86,6			5,2	8,1

Для синтезу керамічних пігментів, окрім відходів, що використовувались у якості хромофорів, як сировинні матеріали також застосовувались оксиди магнію, алюмінію й кремнію (останній у вигляді кварцового піску). У ролі мінералізаторів (речовин, що прискорюють процес спікання шихти й утворення пігменту) взяті борна кислота й оксид цинку, оскільки відомо, що вони не тільки знижують температуру синтезу пігменту, але й підвищують чистоту кольору та інтенсивність забарвлення [1]. Мінералізатори вводили в шихту у кількості 5% (поверх 100%). Спочатку усі вихідні компоненти піддавали помелу до проходження через сито 02. Для приготування шихти компоненти у співвідношенні, що відповідає складу пігментів, зважували на аналітичних терезах, поміщали у фарфорову ступку й перемішували. Підготовлену шихту засипали у корундовий тигель, обпалювали у муфельній печі.

Для визначення оптимальної температури випалу (синтезу пігменту) був здійснений випал при різних температурах: 900, 1000, 1100, 1200°C. Встановлено, що для всіх пігментів при температурах 900 і 1000°C одержаний слабо спечений продукт, окрім пігментів з використанням ванадієвого каталізатору. При температурі 1200°C відбувалося сильне спікання продукту, навіть до його оскловування. При температурі 1100°C отримували нормально спечений продукт, у якому в достатній мірі відбулися процеси утворення нових продуктів, твердих розчинів. У разі використання ванадієвого каталізатору оптимальною температурою слід вважати 1000°C, тому що вже при 1100°C відбувалося оскловування пігментів.

Керамічні пігменти, що були отримані під час досліджень, використовували для забарвлення безбарвної фрити. Для цього вихідні компоненти (фриту, пігмент, білу Часівоярську глину) подрібнювали до проходження через сито 02. Пігмент вводили у кількості 10%, глину — 5% (понад 100%). Фрита, що використовувалась для випробувань, має хімічний склад (%) : SiO_2 — 42,9; ZrO_2 — 5,6; B_2O_3 — 16,8; Al_2O_3 — 6,5; K_2O — 1,8; Na_2O — 8,8; CaO — 9,5; BaO — 4,7; MgO — 0,4; SrO — 2,6. Усі компоненти дозували й ретельно перемішували. Додавали дистильовану воду, розтирали до отримання однорідної маси, яку наносили на неглазурований черепок й обпалювали при температурі 1000°C.

Для визначення кольору глазурного покриття біла використана кольорова карта RAL [2]. RAL — це міжнародний стандарт визначення кольору, який був розроблений у 1927 році Державним комітетом по умовам постачань. Кожному кольору присвоєний унікальний номер, що дає можливість підібрати необхідний колір покриття. На теперішній час стандарт має тисячі кольорів і відтінків.

В даній роботі досліджені понад 20 різних складів пігментів. У таблиці 2 представлені кольори отриманих забарвлених плиток, хімічні склади яких наведені у таблиці 3. Пігменти, в яких мінералізатором була борна кислота йдуть під номером з цифрою, а пігменти з мінералізатором оксидом цинку — під тими ж номерами, але з літерою «а».

Колір усіх плиток на основі відпрацьованого ванадієвого каталізатору отриманий білим, тобто не вдалося одержати якісних забарвлених зразків. Це свідчить про те, що із-за малого вмісту оксиду ванадію у відході колір пігментів не виявляється і тому використовувати цей відхід не має сенсу.

Для встановлення фазового складу продукту спікання шихти, призначеної для отримання пігменту, застосовували рентгенівський фазовий аналіз. Він є найбільш об'єктивним, швидким і точним способом визначення кристалічних фаз у гетерогенній суміші. За допомогою рентгенівського аналізу досліджені зразки: №3 і №7. В рентгенограмах продуктів спостерігалися пики, що

ідентифіковані за даними міжплоскісних відстаней за допомогою довіднику [3] як: а) Cr_2O_3 ($d=2,6660$), $2\text{CrO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d=2,3960$), $\text{MgO}\cdot\text{CrO}_3$ ($d=3,3200$); б) Co_3O_4 ($d=2,4380$), $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d=2,4430$), $\text{MgO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$ ($d=1,4410$).

Утворення цих хімічних сполук (силікатів і шпінелідів) свідчить про завершеність процесу синтезу керамічних пігментів.

Таблиця 2. Забарвлення безбарвної фрити з використанням отриманих керамічних пігментів

№	Забарвлення	RAL
1	оливкове	1020
1а	блідо-оливкове	-
2	оливково-сіре	7002
2а	сіро-жовте	7034
3	сірий «мох»	7003
3а	оливкове-зелене	6003
4	очеретяно-зелене	6013
4а	очеретяно-зелене	6013
5	темне сіро-фіолетове	7046
5а	сіро-фіолетове	7045
6	фіолетово-сіре	7040
6а	фіолетово-сіре	7040
7	сіро-фіолетове	7045
7а	сіро-фіолетове	7045
8	темне сіро-фіолетове	7046
12	бірюзове	5018
13	морської води	5021
14	морської води	5021

Таблиця 3. Хімічний склад керамічних пігментів

№ пігменту	Вміст компонентів, %						Інші компоненти
	Cr_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Co_2O_3	NiO	
1, 1а	11,0	13,5	22,0	44,0			9,5
2, 2а	19,0	13,0	13,0	39,0			16,0
3, 3а	25,5	12,5	6,0	34,5			21,5
4, 4а	30,5	12,0	0	31,5			26,0
5, 5а		4,5	63,5	17,0	4,5		10,5
6, 6а		3,0	67,0	13,0	5,0		12,0
7, 7а		2,5	69,0	10,0	5,5		13,0
8		0	78,9	0	6,3		14,8
12			94,4	0		5,6	
13			90,0	5,0		5,0	
14			85,0	10,0		5,0	

Проведені дослідження дозволяють зробити висновки, що для отримання керамічних пігментів доцільно використовувати техногенні відходи, що містять хромофорні оксиди. Розроблені шихтові склади пігментів, які можуть бути використані для забарвлення фрити й отримання глазурного покриття. У якості найкращих зразків можуть бути рекомендовані пігменти наступного шихтового складу: а) на основі шламу шкіряної сировини, що містить оксид хрому — 30–75% відходу, 6–10% оксиду магнію, 4–20% оксиду алюмінію, 20–38% діоксиду кремнію; б) на основі відпрацьованого кобальтового каталізатору, що містить оксид кобальту — 76–100% відходу, 0–4% оксиду магнію, 0–5% оксиду алюмінію, 0–9% діоксиду кремнію; в) на основі відпрацьованого нікелевого каталізатору, що містить оксид нікелю — 90–100% відходу, 0–10% діоксиду

кремнию. Оптимальною температурою термообработки шихты для отримання керамічних пігментів є 1100°C.

Результати роботи мають практичне значення, оскільки вказують на можливість вирішення актуальних питань розширення сировинної бази для виготовлення керамічних пігментів і утилізації екологічно небезпечних відходів.

Література

1. Пиц И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. — Минск: Выш.шк., 1987. — 133 с.
2. Цветовая карта RAL. Доступный з: <http://evroprofile.ru/procat/color.htm>. □
3. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. — М.: Наука, 1980. — 256 с.

© Омельченко В.В., Шевченко А.Ю., 2009
Поступила в редакцию 20.10.2008 г.

УДК 658.511.5

Парфенюк А.С., Кутняшенко И.В. (ДонНТУ)

О МЕХАНИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ СПЕКАЮЩЕЙСЯ УГЛЕРОДИСТОЙ МАССЫ В КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ

Рассмотрены вопросы, связанные с обеспечением стабильного механического состояния перерабатываемой массы в камерных печах. Результаты необходимы для оптимизации и разработки конструкций и режимов работы печных агрегатов.

Ключевые слова: коксовые агрегаты, камерная печь, кокс, полукокс, угольная шихта, градиент усадки.

Механическое поведение любой системы определяется её геометрическими размерами и формой, характером и величиной действующих нагрузок и прочностно-деформационными характеристиками материала.

Структура рабочей массы во всех коксовых агрегатах камерного типа с двухсторонним обогревом формируется под воздействием температурного поля, которое создается греющими стенками. В результате нагревания в каждом элементарном слое, перпендикулярном тепловому потоку, протекают изменения, обусловленные сушкой, деструкцией и синтезом вещества рабочей массы. При этом часть рабочей массы теряется в виде парогазовых летучих веществ, которые удаляются из зоны нагревания в газосборник и далее на улавливание и переработку.

Общая направленность структурных превращений в такой системе спекающихся углеродистых шихтовых материалов следующая:

- сырая (влажная) сыпучая масса или уплотнённая (спрессованная) влажная консолидированная масса;
- слой сушки и термоподготовки исходной массы;
- предпластическое и пластическое состояние рабочей массы (пластическая масса);
- полукокс (сплошной слой, не нарушенный трещинами);
- слой кокса, в котором возникли усадочные трещины;
- сыпучая коксовая масса, образующаяся при дальнейшем нагревании, увеличении количества трещин и разрушении коксового пирога.