

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И КРАСОК ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ
Анащенко О.В., Емельянова Ю.Н., Беломеря Н.И.

(ДонНТУ, Донецк, Украина)

В работе рассмотрены вопросы получения керамических пигментов с использованием в качестве хромофоров техногенных продуктов, содержащих металлы переменной валентности. Синтез пигментов осуществляли на основе минералов гранат и диоксид. Установлены концентрации красящих компонентов и параметры технологических процессов получения пигментов.

Человек к прекрасному стремился еще в далекой древности. Для этого он использовал природные красители. Много веков до нашей эры керамические изделия Египта, Ассирии и Вавилонии были окрашены в сине - бирюзовые, коричневые и желтые тона. В китайских фарфоровых изделиях начиная с IX века нашей эры появляются все более разнообразные цвета: наряду с синими кобальтовыми встречаются бирюзовые, светло - коричневые, красные, розовые, зеленые и другие. Цветовая гамма фаянсовых и майоликовых средневековых изделий Италии, Франции и Англии отличалась ещё большим разнообразием за счёт применения разноокрашенных минералов и руд [1].

Керамические красители следует рассматривать как ветвь минеральных красителей, результаты исследования и синтеза которых могут представлять интерес для декорирования фарфорофаянсовых, стекловидных, эмалированных и других изделий.

Неорганические пигменты могут быть естественного происхождения и синтетические, полученные искусственным путем. Естественные пигменты обладают рядом свойств, схожих с синтетическими. Однако все чаще начали использоваться синтетические, так как они имеют постоянный химический состав, более широкую цветовую гамму и стабильность при их термообработке, долговечность при эксплуатации. Чистые оксиды могут служить красителями, но их окраска в процессе закрепления нестабильна и в большей степени зависит от температурного и газового режимов. Поэтому для стабилизации цвета необходимо их перевести в химическое соединение, нерастворимое и мало подверженное изменению окраски при нестабильности среды и температуры [2].

Для изготовления керамических пигментов в качестве хромофорных сырьевых материалов применяются соли и оксиды переходных металлов, редкоземельных элементов, а также алюминия, цинка, циркония, олова, магния, кальция, кремния и других. Основное требование к исходным материалам - высокая степень чистоты [3].

В качестве минеральных пигментов могут быть использованы оксиды и соли в основном поливалентных металлов (Fe, Pb, Co, Ni, Cr, Zn, Cu и др.). Себестоимость керамической краски определяется в первую очередь стоимостью сырьевых материалов, особенно красящих оксидов. Следовательно, необходимы исследования в области технологии керамических пигментов, цель которых - максимальное упрощение и удешевление технологии производства. Одним из путей удешевления процесса производства возможно за счет использования техногенных продуктов, содержащих соединения переходных элементов.

Хромофорные оксиды негативно влияют на здоровье человека. Например, оксид кобальта и ванадия принадлежат ко второму классу опасности и вызывают изменения в кровообращении, дыхательных путях, органах пищеварительного тракта,

сердечнососудистой, нервной и эндокринной системах; при попадании на кожу вызывают аллергическую реакцию. Оксид хрома и железа — третьего класса опасности, имеют мутагенные, канцерогенные и аллергенные свойства.

В настоящее время существует целый ряд предприятий, которые используют в технологических процессах поливалентные металлы, а образующиеся отходы нуждаются в специальной утилизации. Регенерация из этих отходов металлов или их оксидов требует сложного технологического процесса, поэтому их нейтрализуют, переводят в менее растворимые соединения, подвергают захоронению на специальных полигонах, тем самым способствуют загрязнению окружающей природной среды.

Одним из рациональных путей использования техногенных продуктов, содержащих соединения металлов переменной валентности, можно назвать получение керамических пигментов на их основе.

При выполнении данной работы был осуществлён синтез керамических пигментов на основе граната (гроссуляр) и диоксида ($\text{CaOMgO}_2\text{SiO}_2$). Некоторые свойства гранатов приведены в таблице 1.

Сырьевые материалы подвергались тонкому измельчению до полного прохождения через сито 0063. Фракции, прошедшие через сито 0063 дозировали в соответствии с их массовыми долями в шихте. Смешивание и совместный помол материалов производили в фарфоровой ступке. Обжиг пигментной шихты осуществляли в лабораторной муфельной печи с карбидокремниевыми нагревателями. Среда при обжиге - окислительная, при конечной температуре обжига пигменты выдерживали 0,5 часа. Далее следовал помол уже спекшихся пигментов. Обожжённые пигменты представляют собой спекшиеся агрегаты землистой структуры сиренево - фиолетового и зеленого цвета, содержащие соответственно CoO и Cr_2O_3 .

Таблица 1 — Состав и некоторые свойства гранатов

| Тип | Состав | Цвет |
|------------|--|---------------|
| Пироп | $3\text{MgOAl}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Темно-красный |
| Альмандин | $3\text{FeOAl}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Красный |
| Спессартин | $3\text{MnOAl}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Желто-красный |
| Андродит | $3\text{CaOFe}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Буро-красный |
| Гроссуляр | $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Желтый |
| Уваровит | $3\text{CaOCr}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ | Зеленый |

Первоначально для определения оптимальных концентрации и температуры обжига был произведен синтез пигментов путем частичной замены исходных оксидов на чистые CoO и Cr_2O_3 .

Затем по той же методике были изготовлены пигменты, но уже с использованием отходов, содержащих Cr_2O_3 (кожевенного производства) и CoO (отработанного катализатора), которые предварительно высушивали при температуре 100 - 120° С до остаточной влажности 0,5 - 1 % и измельчали. Составы отходов приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Состав кобальтсодержащего отхода

| Наименование | Массовые % |
|--------------------------------|------------|
| Al ₂ O ₃ | 68,90 |
| MnO ₃ | 12,13 |
| CoO | 5,02 |
| Na ₂ O | 0,40 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,24 |
| П.п.п. | 13,31 |

В результате были получены керамические пигменты. Причем можно отметить,

что:

- окраска их мало чем отличается от окраски пигментов, полученных на основе чистых оксидов;
- с увеличением количества отхода интенсивность окраски, как и следовало ожидать, возрастает.

На основе керамических пигментов готовились краски, которые представляют собой тонкодисперсные смеси минеральных пигментов с легкоплавким стеклом (надглазурные краски), с порошкообразной глазурью (подглазурные краски), а также окрашены легкоплавкие глазури (майоликовые краски).

Таблица 3 — Состав хромсодержащего отхода

| Наименование | Массовые % |
|--------------------------------|------------|
| Cr ₂ O ₃ | 29,8 |
| Na ₂ O | 34,5 |
| MgO | 15,5 |
| CaO | 2,6 |
| SiO ₂ | 1,3 |
| П.п.п. | 16,3 |

Для получения керамических красок образцы в определенном количестве смешивали с флюсом (свинцово-боратное легкоплавкое силикатное стекло), глиной и измельчали до полного прохождения через сито 0056. Массу переносили на палитру, добавляли к ней в качестве клеящей добавки канифольно-скипидарную мастику и растирали до полной однородности. Готовую краску наносили на глазурованную керамическую поверхность образцов и давали высохнуть. Керамическое изделие с нанесенной на него краской подвергали декорному обжигу. Анализ обожженного изделия показал, что интенсивность окраски увеличивается, с увеличением

содержания в них оксидов поливалентных металлов и увеличением температуры синтеза пигмента.

Таким образом, кобальт и хром, содержащиеся в отходах производства, пригодны для получения керамических красок. Кроме того, решается вопрос частичной

утилизации техногенных продуктов, тем самым удешевляется процесс производства керамических пигментов и красок и снижает техногенную нагрузку на окружающую среду.

Список литературы:

1. Химия и технология пигментов. / И.В. Беленький и др.— Ленинград: Государственное Научно — Техническое издательство химической литературы, 1960. — 756 с.
2. Керамические пигменты / И.В Пищ, Г.Н Масленникова. — Минск: Высшая школа, 1987. — 132 с.
3. Туманов С.Г. — Синтез керамических красок / Физико-химические основы керамики. — М.: Промстойиздат, 1956.— 237 с.