

ЛИТЕРАТУРА

1 Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В.Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д.Макашев.- М.: Издательство литературы по строительству, 1964.

2 Черкасов А.В. Использование плавикового шпата для увеличения цементной вращающейся печи/ А.В. Черкасов, С.А. Перескок.- Цемент и его применение.2014. - №7. – С. 24–25.

3 Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 Воробьев Н.И.; Мазуренко В.Д.; Карпиеня Н.Н.; Горбатенко Н.А.; Белорусский государственный институт им. С.М. Кирова. - № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл.15.11.79// Бюл. № 42. - С. 3.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, канд. техн. наук
И.И. Курило, канд. хим. наук
Ю.С. Радченко, канд. техн. наук
И.М. Жарский, канд. хим. наук
radchenko_75@list.ru , (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Деактивированные ванадиевые катализаторы являются отходами производства серной кислоты контактным способом. Усредненный элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов типа сульфованадата на силикагеле, применяемых на ОАО «Гродно-Азот», представлен следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас.%): V – 4,2 %, O – 43,4; Si – 18,9; C – 10,3; S – 10,2; K – 9,1; Na – 2,0; Al, Ca, Fe, Cu, Zn – менее 2. Такие отходы могут рассматриваться как техногенное сырье для производства керамических пигментов и декоративных строительных материалов [1, 2, 3].

В результате исследований, проведенных ранее [4], был разработан гидрометаллургический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов, позволяющий выделять до 95 – 98 % ванадия. Предложен ряд способов применения полученных ванадийсодержащих продуктов, но до сих пор не исследованы возможные области использования твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов.

Целью нашей работы является получение керамических пигментов с использованием продуктов переработки (твердых остатков после

выщелачивания ванадийсодержащих компонентов) дезактивированных ванадиевых катализаторов серно кислотного производства.

Пигменты являются одной из составных частей керамических красок. От типа пигмента зависят цвет покрытия, его укрывистость, а также устойчивость к действию атмосферных факторов, световых воздействий, химических реагентов и высоких температур (1000°C и выше).

Керамические пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов. По цвету красители подразделяются на две группы: ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые, черные и серые пигменты различной степени светлости. Хроматические – это все цветные пигменты. Известны высокотемпературные керамические пигменты для глазурных покрытий, обжигаемых при температуре 1200–1300°C, и низкотемпературные – при температуре 900 – 1000 °C [5].

Анализ химического состава твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов показал наличие следующих компонентов, %: SiO₂ – 92,0; SO₃ – 4,9; K₂O – 2,1; V₂O₅ – 0,4; Al₂O₃ – 0,6. Присутствие 92 % структурообразующего оксида SiO₂ в их составе при дополнительной подшихтовке твердых остатков оксидом алюминия, позволило нам получить пигменты с кристаллической структурой муллита (3Al₂O₃·2SiO₂).

Известно [5], что оксид бора снижает температуру синтеза пигментов и оказывает положительное влияние на их хромофорные свойства: повышает чистоту цвета и интенсивность окраски. Поэтому в шихту для получения пигментов в качестве минерализатора вводили добавку борной кислоты в количестве 5% сверх 100%.

При изготовлении образцов исходные компоненты шихты (твердые остатки, оксид алюминия, ортоборную кислоту) дозировали весовым методом в необходимом соотношении согласно рецептуре. Шихту измельчали и смешивали сухим способом в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито № 01. Обжиг пигмента осуществляли в муфельной печи при температуре 1150 и 1200 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа, что способствует окончательному завершению процессов фазообразования кристаллической структуры пигментов.

Между дисперсным составом пигмента и его калористическими показателями существует качественная связь [5]. Повышение дисперсности пигмента способствует усилению насыщенности тона и яркости

краски, а также ведет к повышению реакционной способности пигмента при его взаимодействии с глазурью. Поэтому обожженные пигменты измельчали в фарфоровой ступке до остатка на сите №0063 не более 2 %.

Цветовую гамму разработанных пигментов оценивали визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. В результате исследований были получены пигменты желтовато-кремового цвета.

Рентгенограммы синтезированных пигментов снимали на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – $\text{CuK}\alpha$. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker». С помощью РФА установили, что температуры обжига 1150 °С не достаточно для формирования кристаллической фазы муллита. В результате обжига при температуре 1200 °С получили полифазную структуру, состоящую из муллита, корунда, некоторого количества бората алюминия и оксида кремния.

Для расширения цветовой гаммы в состав пигментов дополнительно вводили хромофорные оксиды никеля, хрома, железа, кобальта, ванадия (NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , V_2O_5) в количестве от 5 до 10%. Полученные пигменты окрашены в синие, зеленые, серые и различных оттенков коричневые тона в зависимости от используемого хромофора. В фазовом составе всех разработанных пигментов присутствует муллит. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель состава CoAl_2O_4 . Таким образом, использование твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства в качестве сырья для получения керамических пигментов позволило разработать пигмент желтовато-кремового цвета с кристаллической структурой муллита. Для расширения цветовой гаммы пигментов в шихту для их получения целесообразно дополнительно вводить красящие оксиды d-элементов, что позволяет получать пигменты синих, зеленых, серых и различных оттенков коричневого тонов. Разработанные пигменты можно использовать для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей.

ЛИТЕРАТУРА

1 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.

2 Радченко С.Л., Радченко Ю.С., Орехова С.Е. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 29 – 31.

3 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.

4 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства: пат. № 17007 Республика Беларусь, МПК В01J 23/92, С01G 31/00 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило, заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011: опубл. 28.02.2013.

5 Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.