

10. Григорьев Б.С., Макаров-Землянский Я.Я., Павлов Н.Н. Спектрофотометрическое исследование равновесий в системе хром (III) -ЭДТА // ЖФХ.- 1974.- Т.48.- С.1173-1179.
11. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н. Изучение состояния комплексонатов хрома(III) и ЭДТА в растворах // Коорд. хим.- 1984.- Т.10.- С.725-731.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: Химия, 1989.- 448с.

УДК 667.622:546.831

И.В.Пищ, профессор;  
Е.В.Радион, зав. кафедрой

### ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

The aim of the present paper is investigation of the possibility of pigments obtaining by coprecipitation method. So far as the present technology of pigments obtaining is power consuming and is connected with high temperature synthesis mass preparation by coprecipitation method is very perspective due to possibility of decreasing of heat and energy expenditures and obtaining pigments with high chromophorous properties. Pigments obtained from precipitates are synthesized at temperature 100-150°C lower than pigments obtained from powders. They are stable for dissolving action of glazes and fluxes and may be used for decorating of china, faience and glass. Pigments synthesis by coprecipitation method has some advantages, as the comparative analysis of two methods has shown. This allows to recommend this method for coloured and white glazes and mastics production.

В настоящее время синтез керамических пигментов производится на основе кристаллических соединений, обладающих стойкостью к воздействию агрессивных сред и высоких температур, растворяющему действию глазурей и флюсов. Для синтеза пигментов в качестве кристаллических решеток-акцепторов могут быть использованы шпинели первого и второго типа, циркон, гранаты, корунд, виллемит, сфен и др. [1]. Если в решетки перечисленных минералов включаются ионы переходных металлов, то кристаллы приобретают характерные окраски. Например, частично или полностью заменяя оксиды, входящие в шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ , на красящие оксиды и используя способность спи-

нели образовывать изоморфные смеси, получают широкую палитру устойчивых керамических пигментов. Вхождение ионов переходных металлов в кристаллические решетки-акцепторы обеспечивается твердофазными реакциями, которые протекают при высоких температурах. Так, шпинели обычно образуются при температуре 1750-1850°C. Для того, чтобы снизить температуру синтеза, необходимо вводить минерализаторы, а также проводить сверхтонкий помол исходных материалов до зерен размером 1-3 мкм. Тонкий помол мелкозернистых масс осуществляется в шаровых, вибрационных, струйных мельницах. В основном используются шаровые мельницы периодического действия мокрого помола, эффективность которых оказывается очень низкой, а энергозатраты – большими. Одним из путей интенсификации процесса синтеза является метод совместного осаждения желаемых компонентов в виде гидроксидов, карбонатов, оксалатов и других малорастворимых соединений с последующей термообработкой, в результате которой образуются многокомпонентные оксидные материалы [2, 3].

Наши исследования [4-14] показали, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов является перспективным для получения керамических пигментов. Он позволяет создавать пигменты с высокими хромофорными показателями и при этом уменьшить тепло- и энергозатраты, поскольку синтез проводится при температуре, на 100-200°C более низкой по сравнению с температурой синтеза пигментов по традиционной порошковой технологии [2].

Целью работ [4-14] являлось исследование возможности получения пигментов на основе различных систем методом осаждения, выбор оптимальных условий получения осадков и их термообработки, испытание синтезированных пигментов на цветовые характеристики.

Для получения совместно осажденных гидроксидов использовали водные растворы солей (марки ч.д.а.): нитратов меди(II), железа(III), хрома(III), кобальта(II) и стронция(II), сульфатов никеля(II), титана(IV), цинка(II), кадмия(II) и железа(III)-аммония, хлоридов алюминия(III) и кальция(II), оксихлорида циркония(IV). Условия синтеза варьировали по следующим параметрам:

- природа исходных солей металлов, используемых для осаждения гидроксидов, а также введение Ti(IV) и Zr(IV) в виде растворов их солей и в виде кристаллических TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>;
- природа осадителя (водные растворы NaOH, KOH, NH<sub>3</sub>);
- соотношения соль:осадитель и соль Me': соль Me";
- порядок осаждения (прямой и обратный);

– концентрация растворов солей (0,1, 0,5 и 1 моль/л) и осадителей (1 моль/л, 1:1, конц.).

Полученные осадки фильтровали и промывали для удаления адсорбированных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , так как они ухудшают свойства полученного продукта. Затем осадки сушили и обжигали. После обжига пигмент измельчали до прохождения через сетку № 0056 с остатком 0,5-1,5%.

Для попытки совмещения процесса обжига осадков с процессом закрепления глазури на черепке, что обеспечит значительную экономию топлива, было исследовано также поведение необожженных осадков в глазурном расплаве и мастике. При введении обожженных пигментов и необожженных осадков в глазурь и мастику получены хорошие цветные покрытия без видимых дефектов [13].

В ряде работ для сравнения пигменты были получены также традиционным порошковым методом [4, 5, 10, 13]. В этом случае оксиды (марки ч.д.а.) перетирали и обжигали в тиглях в лабораторной печи при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Для определения оптимального значения рН осаждения и необходимого количества осадителя проводили рН-метрическое титрование на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами [4, 5, 7-9, 11-14].

Известно, что при совместном осаждении гидроксидов металлов осадок не является механической смесью их, поскольку обладает некоторыми свойствами, не характерными для отдельных гидроксидов. В момент совместного осаждения гидроксиды металлов могут взаимодействовать, при этом возникает «предструктура» будущего неорганического материала в виде рентгеноаморфного гидроксокомплекса. Такая «предструктура» легко превращается в конечный продукт при более низкой температуре и меньшей продолжительности термообработки, поэтому гидроксидная технология получения неорганических материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с керамической [3]. По результатам рН-метрического титрования нами установлено, что при совместном щелочном осаждении во всех изученных системах гидроксиды металлов взаимодействуют между собой с образованием химических соединений: смешанных гидроксидов [4, 5, 7-9, 13], титанатов [10, 11], цирконатов [12, 14]. Так, в [5] после промывания и сушки проанализировали гидроксидный осадок, полученный в интервале значений рН 4,5-9,8, и установили, что его состав соответствует

формуле  $\text{Al}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В ряде случаев с привлечением данных химического анализа удалось установить интервалы значений pH, в пределах которых происходит осаждение только гетероядерного гидроксида, а при дальнейшем добавлении щелочи – смеси его с индивидуальными гидроксидами. Например, в системах Al(III)-Cr(III), Al(III)-Cu(II), Cr(III)-Cu(II) осаждаются только смешанные гидроксиды при pH 4,3-7,6 [4], 4,5-9,8 [5] и 5,4-8,9 [9] соответственно. В системе Cu(II)-Cr(III)-Al(III) при pH 8,0 также осаждается смешанный гидроксид, содержащий все три иона [13]. В системе Fe(III)-Cu(II) в интервале pH 4,3-5,4 происходит осаждение гетероядерного гидроксидного осадка. В состав этого осадка входит все количество железа(III), которое содержалось в исходном растворе, и некоторое количество меди(II). Оставшаяся в растворе медь(II) осаждается в интервале pH 5,4-9,0 в виде индивидуального гидроксида [7]. Регулируя значение pH сульфатного раствора железа(III) и никеля(II) в процессе осаждения, можно получить либо гидроксидный осадок, содержащий Fe(III) и Ni(II) в ферритном соотношении 2:1 (pH 4,4-6,0), либо смесь этого осадка с гидроксидом никеля(II) (pH 6,0-11,0) [8]. Данные рН-метрического титрования растворов систем Ti(IV)-Ni(II)-Zn(II) и  $\text{TiO}_2$ -Ni(II)-Zn(II) щелочью свидетельствуют о химическом взаимодействии компонентов в момент образования гидроксидных осадков, причем при перовскитовом молярном отношении Ti:Me=1:1 индивидуальные гидроксиды не обнаружены, а при отклонении от него избыток двухзарядных ионов металлов осаждается в виде гидроксида [11]. Установлено, что при совместном щелочном осаждении ионов, гидроксиды которых сильно отличаются по кислотно-основным свойствам, образуются соли – титанаты в системах Ni(II)- $\text{TiO}_2$  [10], Ti(IV)-Ni(II)-Zn(II),  $\text{TiO}_2$ -Ni(II)-Zn(II) [11] и цирконаты в системах Co(II)-Zr(IV), Co(II)- $\text{ZrO}_2$  [12], Ca(II)-Zr(IV), Sr(II)-Zr(IV), Cd(II)-Zr(IV) [14]. В ряде случаев показано, что ионы металлов взаимодействуют в растворе еще до осаждения с образованием гетероядерных гидроксокомплексов [4, 5] или оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга [12].

При использовании метода осаждения большое значение имеет порядок сливания растворов. В связи с этим в [13] осадки Cu(II)-Cr(III) получали прямым и обратным сливанием растворов. Установлено, что при обратном порядке сливания выход готового пигмента выше.

Для изучения структуры и фазового состава пигментов, синтезированных по порошковой технологии и методом совместного осаж-

дения, были проведены исследования их методами рентгенофазового анализа (ДРОН-2) и ИК-спектроскопии (UR-20, Specord-75 IR). В большинстве случаев ИК-спектры указывают на то, что продуктом совместного осаждения гидроксидов являются индивидуальные химические соединения [5, 7-9, 11, 12], в том числе титанаты никеля и цинка [11], цирконат кобальта [12]. Обсуждено влияние порядка сливания растворов, молярного соотношения  $Me^I: Me^{II}$ , термообработки при различных температурах на состав продуктов реакции [12].

На дифрактограммах пигментов, полученных различными способами на основе различных систем, после обжига обнаружены рефлексы, относящиеся к шпинелям  $CoAl_2O_4$  [4],  $CuAl_2O_4$  [5, 13],  $Fe_2CuO_4$  [7],  $CuCr_2O_4$  и  $Cu_2Cr_2O_4$  [9, 13], корунду  $(Al,Cr)_2O_3$  [4], ферриту  $NiFe_2O_4$  [8] и титанату  $NiTiO_3$  [10, 11] никеля, цирконатам стронция  $SrZrO_3$  и кадмия  $CdZrO_3$  [14]. Вместе с тем в ряде случаев показано, что пигменты содержат небольшое количество свободных оксидов [4, 7, 9, 10, 13, 14]. По мере повышения температуры происходит взаимодействие их с образованием твердых растворов [4, 12, 14]. По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллические фазы выделяются более интенсивно при синтезе образцов методом осаждения [11].

Методом дифференциального термического анализа (дериватограф системы Ф.Паулик-И.Паулик-Л.Эрдей, интервал температур 20-1000°C, скорость нагрева 5 и 25°/мин) были изучены процессы, протекающие при термообработке полученных осадков [5, 7-9, 11-14]. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами, и указывают на образование новых химических соединений, отличных от индивидуальных гидроксидов. Как и следовало ожидать, при использовании метода осаждения наблюдаются большие потери массы образцов. В ряде случаев на основании отклонения количества удаленной воды от аддитивного значения [3] высказаны предположения об образовании твердых растворов замещения гидроксидов и о химическом взаимодействии гидроксидов при осаждении [8, 9, 14]. Установлено, что для систем  $Ca(II)-Zr(IV)$ ,  $Sr(II)-Zr(IV)$ ,  $Cd(II)-Zr(IV)$  количество удаляемой воды прямо пропорционально молярной массе цирконата, образующегося при термообработке осадка [14]. Знание такой зависимости важно в практическом (технологическом) отношении, поскольку объем осадков гидроксидов определяет размер рабочих емкостей, скорость промывания осадков и расход воды на данную операцию.

Для определения цветовых характеристик полученные пигменты вводили во фриттованную глазурь ЛГ-19 и мастику в количестве 3-10%. Состав глазури (массовое содержание, %): 96 фритты (ЛГ-19), 2-4 веселовской глины, 0-2 коалина. Сверх 100% вводили: 0,1-0,4 нитрата натрия, 0,03-0,1 полифосфата или триполифосфата натрия, 0,1-0,3 технической карбоксилметилцеллюлозы натрия. Массовая доля влаги в глазури составляла  $35 \pm 2\%$ . Цветную суспензию наносили на поверхность облицовочных плиток методом полива. Плитки обжигали в лабораторной печи при температуре  $950 \pm 10^\circ\text{C}$  с выдержкой 30 мин. После обжига визуально определяли цвет пигмента в глазурном расплаве.

Таблица

**Цветовые характеристики пигментов и глазурных покрытий**

Система	Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Цвет	Цветовой тон, нм	Насыщенность, %
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [4]	1000	зеленый	550-700	75
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ [4]	980	синий	570-640	18-20
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ [5]	1000	голубой		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ [13]	1100	серо-зеленый	487-550	30
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ [8]	1000	коричневый	581-589	29-32
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [6]	940	коричневый	593	22
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ [7]		коричневый	600	25-40
$\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ [9]	800-1200	зеленый		28
$\text{TiO}_2\text{-NiO-ZnO}$ [11]	1200	зеленый	504	17
$\text{CaO-ZrO}_2$ [14]	1100	белый		
$\text{SrO-ZrO}_2$ [14]	1100	белый		
$\text{CdO-ZrO}_2$ [14]	1000	белый		
$\text{TiO}_2\text{-NiO}$ [10]	1150	желтый		54-66
$\text{CoO-ZrO}_2$ [12]	1000	синий	469	

Для приготовления мастики использовали флюс из фритты ЛГ-19 (45-55%) и трансформаторное масло (45-55%). В компоненты, отдозированные в соответствии с составом, пигмент вводили в количестве

до 5%. Полученную мастику наносили на сырую глазурь и закрепляли в двухъярусной роликовой печи при температуре  $890 \pm 20^\circ\text{C}$ .

Доминирующая длина волны (цветовой тон) пигментов и глазурных покрытий была определена по спектрам отражения (спектрофотометр СФ-18). На основании этих данных были рассчитаны координаты цвета и цветности, насыщенность (яркость). Цветовые характеристики пигментов, синтезированных методом осаждения, приведены в таблице. Там же указаны температуры обжига, необходимые для формирования цветонесущих фаз.

Таким образом, при температуре на  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  более низкой по сравнению с порошковой технологией получены яркие пигменты, которые обладают более высокими хромофорными свойствами. Синтезированные пигменты рекомендуются для производства цветных глазурей и мастик и могут быть использованы для декорирования фарфоро-фаянсовых изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1967. - № 6. – С.33-35.
2. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – С.38.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, структура и свойства). – Киев: Наукова думка, 1972. – 161 с.
4. Пищ И.В., Залевская Т.Л., Путилина Е.Н., Ветошка Л.Н. Синтез пигментов методом осаждения // Стекло и керамика. – 1992. - № 3. – С.22-23.
5. Пищ И.В., Чудновская О.Н., Путилина Е.Н., Шабанова Н.И. Получение пигментов методом соосаждения // Стекло и керамика. – 1993. - № 3. – С.21-22.
6. А. с. 1488266 (СССР) Способ получения керамического пигмента коричневого цвета / О.Н.Чудновская, И.В.Пищ, Е.В.Радион, А.К.Баев, А.И.Соломаха. – 23.06.89. – Бюл. № 23.
7. Пищ И.В., Радион Е.В. Получение пигментов методом осаждения // Стекло и керамика. – 1995. - № 4. – С. 20-21.
8. Пищ И.В., Радион Е.В. Пигмент на основе совместно осажденных гидроксидов железа(III) и никеля(II) // Стекло и керамика. – 1996. - № 6. – С. 19-20.

9. Пищ И.В., Радион Е.В., Соколовская Д.М., Поповская Н.Ф. Пигмент на основе совместно осажденных гидроксидов хрома(III) и меди(II) // Стекло и керамика. – 1996. - № 7. – С. 21-23.
10. Пищ И.В., Радион Е.В. Синтез пигментов на основе перовскита // Стекло и керамика. – 1998. - № 9. – С. 23-24.
11. Пищ И.В., Радион Е.В. Особенности осаждения и образования пигментов в системе титан-никель-цинк // Стекло и керамика. – 1998. - № 10. – С. 17-19.
12. Пищ И.В., Радион Е.В. Получение пигментов на основе цирконата кобальта методом осаждения // Стекло и керамика. – 1999. - № 8. – С. 23-25.
13. Пищ И.В., Поповская Н.Ф., Радион Е.В. Синтез пигментов на основе системы  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом осаждения // Стекло и керамика. – 1999. - № 10. – С. 23-25.
14. Пищ И.В., Радион Е.В. Влияние оксидов на стабилизацию диоксида циркония // Стекло и керамика. – 1999. - № 12. – С. 27-29.

УДК 66.02.4

В. А. Марков, профессор

### **ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ**

The approximate method of calculation of speed of liquid motion within the natural convection caused temperature difference of liquid is considered in the article. The relations for calculation of a velocity profile and circulation of a liquid in a cylindrical channel are offered.

Известно [1-3], что движущей силой, обуславливающей движение жидкости (газа) при естественной конвекции, является разность плотностей среды в пространстве. Во многих случаях эта разность возникает вследствие неоднородности температурного поля, хотя иногда неоднородность среды и ее движение может возникать по иным причинам, например, в результате образования пузырьков пара на отдельных участках, заполненных жидкостью, или же путем неравномерного ввода пузырьков газа(пара) в жидкость. При этом возникает циркуляционное движение жидкости по контуру. Например, если температура стенки имеет температуру выше нагреваемой жидкости, то вблизи стенки соответственно ее плотность меньше по сравнению с