

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ КОРИЧНЕВОЙ ГАММЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

И. А. Левицкий, Т. В. Бирюк

Белорусский государственный технологический университет

Многочисленные комплексные исследования гальванических шламов [1], а также синтез на их основе силикатных материалов различного назначения позволили предположить возможность использования данных отходов для синтеза жаростойких керамических пигментов. Так, присутствие в шламах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  предполагает повышение стабильности цвета пигментов за счет снижения активности соединений железа [2], наличие  $\text{ZnO}$  оказывает минерализующее действие с одновременным осветлением цвета пигмента [3], что способствует расширению цветовой гаммы. Как известно,  $\text{MgO}$  усиливает коричневую окраску железистых пигментов за счет образования феррит-шпинели, а  $\text{CaO}$  является желательной добавкой для расширения цветовой гаммы, так как придает пигменту сероватую окраску [2].

В качестве основы для синтеза пигментов была использована шихта, содержащая 50 – 60% (здесь и далее массовое содержание) гальванических шламов и 40 – 50% просяновского каолина. Минерализатором в части пигментов служил оксид цинка в количестве от 15 до 45%, а с целью расширения цветовой гаммы пигментов были применены добавки красящих оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) в количестве от 5 до 10% индивидуально или в различных сочетаниях с  $\text{ZnO}$  и друг с другом. Химический состав пигментов оптимальных составов приведен в табл. 1.

Синтез пигментов осуществляли следующим образом. Смесь исходных сырьевых материалов в заданном соотношении тщательно перемешивали, из-

мельчали мокрым помолом, высушивали в сушильном шкафу и обжигали в лабораторной электрической и газовой печах в фарфоровых тиглях в условиях слабоокислительной среды при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1,5 – 3 ч.

Процессы, протекающие при термообработке проб пигментов, изучали с помощью термографического, рентгенографического и петрографического методов анализа.

Дериватограммы пигментов, приведенные на рис. 1, позволяют установить поведение пигментов при нагреве. Обнаружено, что эндоэффект в интервале температур 80 – 140°C связан с удалением физически связанной влаги и потерей массы образца от 1,4 до 2,0%. Смещение эндоэффекта в сторону высокой температуры обусловлено увеличенным содержанием шламов в составе шихты, которые характеризуются сравнительно прочной связью влаги в гидратных оболочках вокруг частиц шлама, что обусловлено высокой дисперсностью последних.

Для пигментов, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  более 10%, характерен экзоэффект небольшой интенсивности в области температур 250 – 290°C, связанный, очевидно, с появлением  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При температуре 290 – 310°C у всех пигментов наблюдается экзоэффект, обусловленный выгоранием органических включений, содержащихся в гальванических шламах.

Эндоэффект в интервале температур 520 – 650°C с максимумом при 580 – 590°C обусловлен разло-

Таблица 1

Пигмент	Массовое содержание, %													
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$	$\text{CuO}$	$\text{ZnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$
П-1	3,17	9,00	19,97	0,11	0,06	15,57	0,14	2,06	40,37	8,05	0,61	0,26	0,63	—
П-2	33,70	25,27	6,77	0,20	0,11	12,31	0,23	3,48	0,71	14,31	1,22	0,60	1,09	—
П-3	3,09	10,79	13,69	0,11	0,06	15,32	0,13	2,02	45,43	7,89	0,60	0,25	0,62	—
П-4	3,87	30,99	14,64	0,14	0,07	5,38	0,16	2,52	30,53	9,87	0,75	0,31	0,77	—
П-5	32,16	22,45	10,37	0,31	0,17	0,85	0,36	5,56	1,11	22,33	1,79	0,83	1,71	—
П-6	6,90	41,00	8,31	0,22	0,14	15,70	0,30	4,55	0,91	18,64	1,36	0,57	1,40	—
П-7	27,10	19,05	7,83	0,23	0,13	5,52	0,27	4,20	0,84	16,63	1,37	0,54	1,29	15,00
П-11	21,69	22,25	19,45	0,28	0,16	0,77	0,33	5,05	1,01	20,06	1,64	0,76	1,55	5,00
П-22	24,92	18,47	18,34	0,24	0,12	0,69	0,30	4,65	0,92	18,49	1,49	0,69	1,43	9,25
П-33	32,20	10,83	9,38	0,27	0,16	0,77	0,32	5,01	17,53	19,95	1,30	0,74	1,54	—
П-44	30,59	20,39	11,27	0,33	0,19	0,93	0,40	6,06	1,21	23,97	1,93	0,87	1,86	—

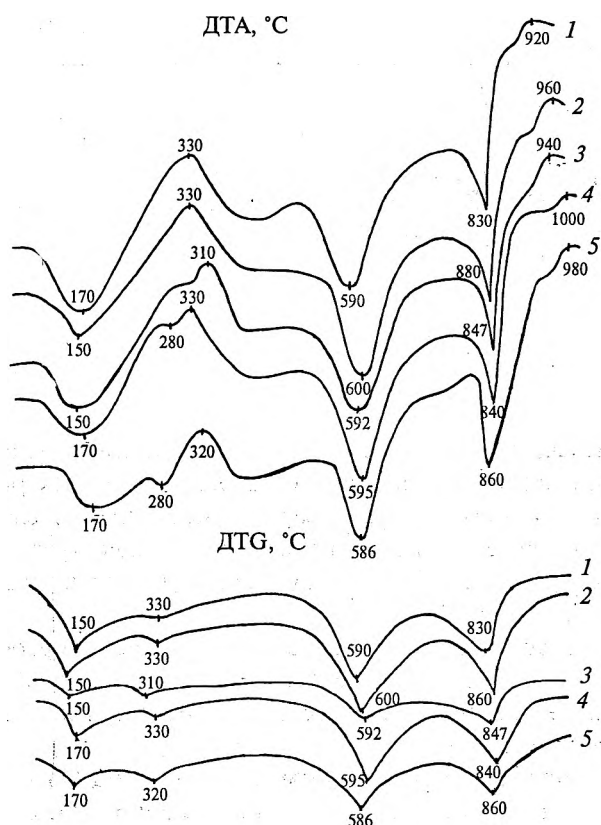


Рис. 1. Термограммы синтезированных пигментов 1 — П-3; 2 — П-5; 3 — П-6; 4 — П-11; 5 — П-33

жением каолинита с образованием метакаолинита, потери массы при этом процессе составляют 5,3 — 7,6%. При температуре 800 — 930°C наблюдается также эндоэффект, вызванный разложением карбонатов и примесей сульфатов, присутствующих в гальванических шлаках, с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , отмечаются потери массы от 17 до 22%.

Для всех исследованных пигментов характерен экзоэффект при температуре от более 920 до 1000°C, обусловленный образованием твердых растворов.

Установлено, что температура термообработки пигментов при их синтезе является важным фактором, определяющим цвет пигментов. Оптимальная

Таблица 2

Пигмент	Цветовой тон (длина волны), нм	Чистота тона, %	Цвет
П-1	565	24	Темно-коричневый
П-2	504	12	Черно-коричневый
П-3	582	43	Коричнево-оранжевый
П-4	551	31	Светло-коричневый
П-5	580	31	Красно-коричневый
П-6	587	50	Зеленовато-коричневый
П-7	588	54	Пепельно-коричневый
П-11	564	24	Красно-коричневый темный
П-22	589	60	То же
П-33	553	36	Коричнево-горчичный
П-44	583	48	Красно-коричневый

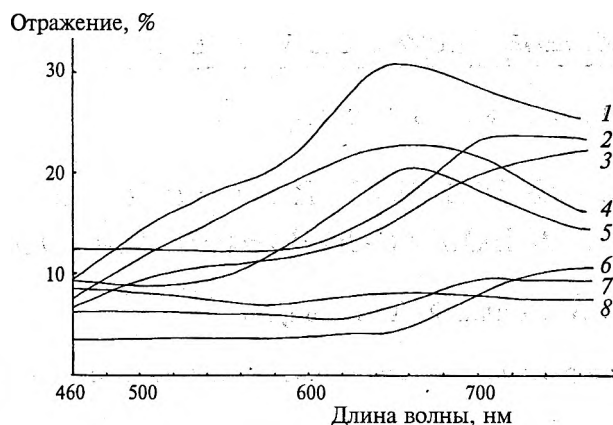


Рис. 2. Спектральные характеристики пигментов 1 — П-4; 2 — П-2; 3 — П-22; 4 — П-33; 5 — П-3; 6 — П-1; 7 — П-44; 8 — П-6

температура термообработки должна препятствовать образованию бесцветных или слабоокрашенных соединений (шпинелей, виллемита, ганита и др.), вызывающих значительное снижение интенсивности окраски. Нежелательно также образование значительного количества стекловидной фазы, которая приводит к растворению цветонесущих кристаллических фаз и затруднению процесса помола пигментов.

Оптимальная температура синтеза пигментов данной системы — 1100 — 1150°C с выдержкой при максимальной температуре 2,0 — 2,5 ч в слабоокислительной среде, что обуславливает наибольшую стабильность процесса образования цветонесущих фаз.

Кривые спектрального отражения пигментов снимали на автоматическом спектрофотометре СФ-18 в области длин волн от 400 до 750 нм (рис. 2) с последующим расчетом цветовых характеристик методом избранных ординат. Визуальное определение цветовых характеристик пигментов проводили по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева.

Рентгенофазовым и петрографическим анализом установлена взаимосвязь цветовых характеристик пигментов с их фазовым составом. Цветовые характеристики пигментов оптимальных составов приведены в табл. 2, а их штрихрентгенограммы — на рис. 3. Установлено, что для пигментов, содержащих шлак и каолин (составы П-5 и П-44), при оптимальной температуре обжига характерно наличие кристаллических фаз в виде геденбергита  $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  и анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Присутствующие кристаллические фазы сообщают пигментам темно-коричневый цвет, его доминирующая длина волны составляет 580 — 583 нм, чистота тона — 31 — 48%.

При температуре синтеза пигментов выше оптимальной отмечается увеличение содержания геленита и анортита, при этом количество геденбергита и маггемита растет незначительно. При температуре 1300°C интенсивность цветового тона снижается до

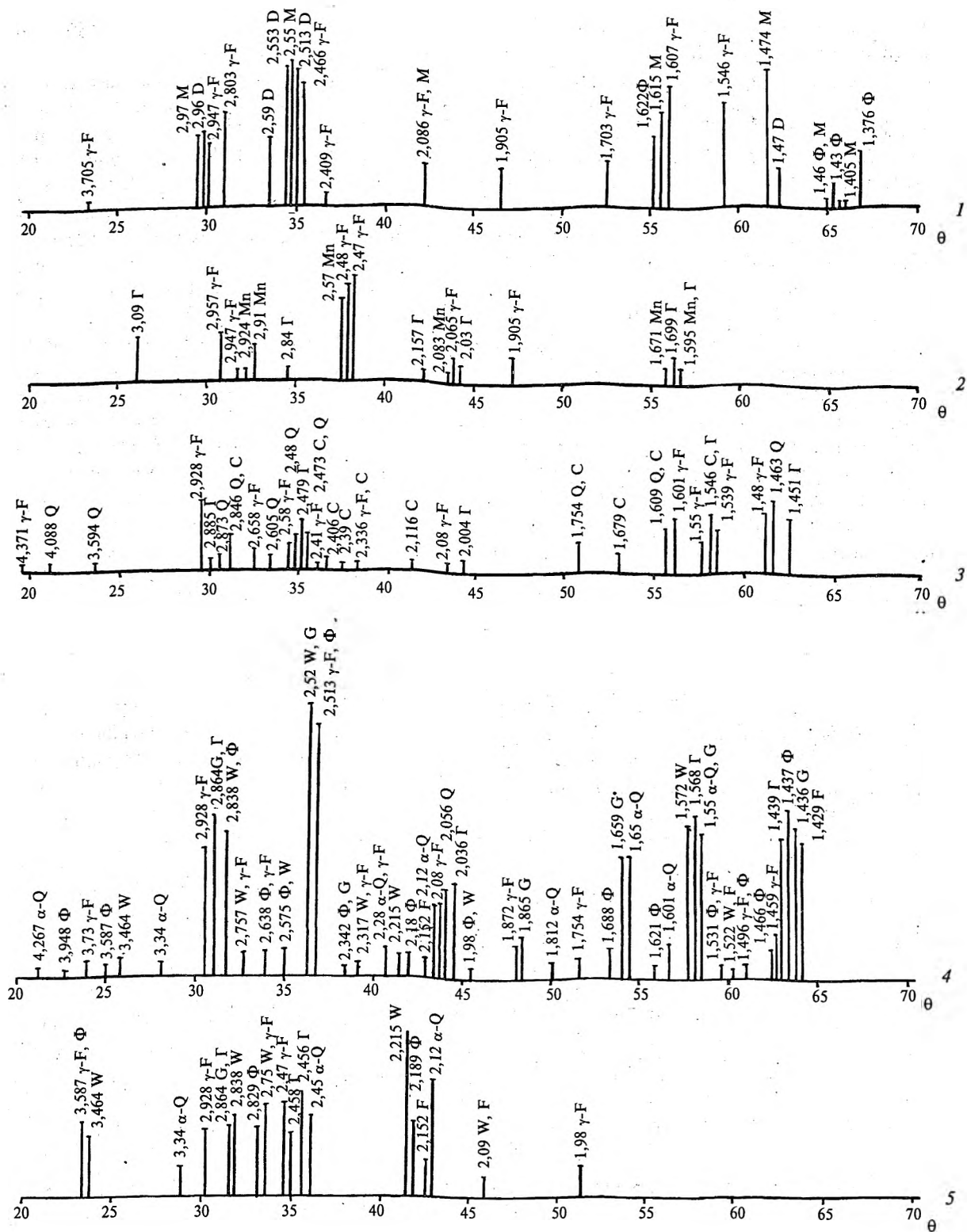


Рис. 3. Штрихрентенограммы синтезированных пигментов

1 — П-1; 2 — П-11; 3 — П-6; 4 — П-4; 5 — П-33; W — виллемит  $Zn_2SiO_4$ ; Φ — фаялит  $Fe_2SiO_4$ ; Γ — герцинит  $FeAl_2O_4$ ; G — ганит  $ZnAl_2O_4$ ; γ-F — маггемит  $\gamma-Fe_2O_3$ ; D — геденбергит  $CaFe(SiO_3)_2$ ; Mn — галаксит  $MnAl_2O_4$ ; α-Q — α-кварц; F — вюстит  $Fe_2O_3$ ; C — геленит  $Ca_2Al_2SiO_7$ ; M — магнетит  $Fe_3O_4$

522 – 525 нм, окраска пигмента становится зеленовато-коричневой, чистота тона составляет 23 – 27%.

При введении в шихту ZnO в качестве минерализатора (составы П-4, П-33) окраска пигмента при оптимальной температуре синтеза становится более светлой: светло-коричневой или коричнево-горчич-

ной. Преобладают кристаллические образования бесцветного или слабо окрашенного в буроватый цвет виллемита  $Zn_2SiO_4$  наряду с железосодержащими интенсивно окрашенными фазами маггемита, фаялита  $Fe_2SiO_4$  и вюстита  $FeO$ . Присутствует также ганит  $ZnAl_2O_4$ . Количество цинксодержащих фаз увеличи-

вается пропорционально количеству введенного ZnO, поэтому цвет пигмента становится более светлым. Доминирующая длина волны цвета для этого типа пигментов составляет 551 – 553 нм, чистота цветового тона — 31 – 36%.

Для составов П-2 и П-6, содержащих наряду со шламом и каолином 10 и 15% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характерно незначительное изменение цвета от темно-коричневого до черно-коричневого (П-2) и зеленовато-коричневого (П-6). Доминирующая длина волны составляет 504 и 587 нм, а чистота тона — 12 и 50% соответственно. Кристаллические новообразования твердых растворов отвечают изоморфной смеси шпинелидов CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также присутствуют герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, геленит и маггемит.

Одновременное содержание в пигментах на основе шламов и каолина добавок ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в указанных соотношениях (составы П-1 и П-3) также придает пигменту окраску от коричнево-оранжевой до темно-коричневой. Более темным цвет становится с увеличением содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Чистота тона пигмента соответственно составляет 24 и 43% при доминирующей длине волны 565 и 582 нм. Основные кристаллические фазы, выявленные в пигментах: магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемит, геденбергит, а также фаялит.

Влияние добавок MnO<sub>2</sub> изучали совместно с добавками Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вводимыми в основной состав (пигменты П-11 и П-22). Установлено образование шпинелида марганца — галаксита MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наряду с герцинитом, маггемитом и фаялитом. Доминирующая длина волны цвета пигментов — соответственно 564

и 589 нм, чистота тона — 24 и 60%, цвет — красно-коричневый темный.

Таким образом, разработанные пигменты коричневой цветовой гаммы характеризуются наличием цветонесущих фаз в виде твердых растворов, представленных силикатами островной (фаялит, виллемит, геленит), цепочечной (геденбергит) и каркасной (анортит) структур, а также сложных оксидов группы шпинелей (ганит, герцинит, галаксит, магнетит и др.) и простых оксидов (маггемит, вюстит), которые сообщают пигментам основные положительные характеристики: устойчивость окраски при высоких температурах, декоративность цветовых оттенков, высокую окрашивающую способность, а также требуемые физико-химические свойства.

Сравнение синтезированных пигментов с известными [2 – 5] показывает, что они отличаются сниженным содержанием красящих оксидов, в частности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, по сравнению с известными. Это может быть объяснено следующим. Известно, что энергия стабилизации кристаллическим полем у октаэдрических комплексов несколько выше, чем у тетраэдрических [6]. При переходе в стеклообразное состояние у всех пигментов формируются преимущественно октаэдрические комплексы из добавок и модификаторов. Однако в пигментах разработанных составов образуются в основном тетраэдрические комплексы. Так, кристаллическая структура виллемита представлена кремнекислородными тетраэдрами, связанными посредством ионов цинка таким образом, что образуются цинково-кислородные тетраэдры. Изолированными кремнекислородными тетраэдрами представлена структура фаялита и виллемита, сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами — геленит.

Твердые растворы типа шпинелей: алюмошпинелиды (галаксит, ганит, герцинит), феррошпинелиды (магнетит, кальциоферрит) и хромшпинели (кальциохромит) имеют плотнейшую упаковку ионов кислорода в плоскостях октаэдров и отличаются нахождением трехвалентных ионов в шестерном по вершинам октаэдра, а двухвалентных — в четверном, но по вершинам тетраэдра, окружении ионами кислорода. Таким образом, в структуре синтезированных пигментов преобладают тетраэдрические комплексы, у которых коэффициент экстинкции в 50 раз выше, чем у октаэдрических комплексов, что и обуславливает большую насыщенность их цвета при низком содержании указанных оксидов.

Исследованиями химической стойкости определены потери массы пигментов по отношению к воздействию 1 н. HCl и 1 н. NaOH. Результаты исследований, приведенные в табл. 3, показывают, что данные характеристики определяются в значительной степени количеством и видом образующихся кристаллической и стекловидной фаз. Так, образующаяся фаза виллемита наиболее существенно снижает кислотостойкость пигментов к 1 н. HCl наряду с маг-

Таблица 3

Пигмент	Химическая стойкость, %		Кристаллическая фаза
	к 1 н. HCl	к 1 н. NaOH	
П-1	97,6	98,7	Магнетит, маггемит, геденбергит
П-2	98,3	98,6	Однокальциевый феррит, кальциохромит, герцинит, геленит, маггемит
П-3	98,1	98,8	Фаялит, маггемит
П-4	96,8	97,4	Виллемит, вюстит, герцинит, фаялит, маггемит, ганит, α-кварц
П-5	99,6	99,7	Геденбергит, магнетит, геленит, анортит, альбит (примеси)
П-6	97,9	98,9	Геленит, герцинит, маггемит, кальциохромит, однокальциевый феррит, α-кварц
П-7	96,9	98,8	Галаксит, герцинит, вюстит, фаялит, маггемит
П-11	98,6	99,0	Герцинит, галаксит, маггемит, фаялит
П-22	97,6	98,8	Герцинит, галаксит, фаялит, маггемит, вюстит
П-33	97,0	98,3	Виллемит, фаялит, герцинит, маггемит, ганит, α-кварц
П-44	99,3	98,7	Геденбергит, маггемит, геленит, анортит

гемитом и вюститом. Наиболее устойчивыми к воздействию 1 н. HCl являются пигменты, содержащие геленит, геденбергит, магнетит, герцинит и др.; среднее положение в этом ряду занимают фаялит и галаксит, медленно реагирующие с HCl.

Щелочустойчивость к 1 н. NaOH всех пигментов более высокая по сравнению с кислотостойкостью, и она зависит от наличия кристаллических фаз ганита, герценита, виллемита, которые также несколько снижают этот показатель. Кислотостойкость синтезированных пигментов к 1 н. HCl находится в пределах 96,8 – 99,6%, а к 1 н. NaOH — на уровне 97,4 – 99,7%.

Синтезированные пигменты опробованы для получения цветных глазурных покрытий на основе прозрачной борно-щелочной глазури для майоликовых изделий, глушеной глазури ЛГ-19 и фаянсовой глазури при температурах обжига соответственно 960 – 980, 920 – 940 и 1100 – 1150°C. Количество введенного пигмента составляло 1 – 10%.

Получены цветные глазурные покрытия широкой цветовой гаммы коричневых оттенков, различной интенсивности. Наиболее насыщенные оттенки характерны для прозрачных майоликовой и фаянсовой глазурей при содержании пигментов 3 – 5%. Для глушеной глазури обеспечены более мягкие пастельные тона при оптимальных количествах пигментов 5 – 7% в зависимости от требуемой интенсивности окраски. Наиболее чистый тон коричневых оттенков отмечен у пигментов П-1, П-4, П-11, П-22, П-33 и П-44.

Синтезированные пигменты апробированы также как надглазурные краски по фарфору, фаянсу и майолике. Для их получения использовали флюсы № 5 и

12 Дулевского красочного завода при соотношении к пигментам 1:4. Краски готовили помолом флюса и пигмента со скипидаром, вводимым в количестве 40% (сверх 100%), до полного прохождения через сетку № 0057 (10858 отв/см<sup>2</sup>), а затем наносили на поверхность глазурованных изделий методом аэрографии и ручной росписи с последующим обжигом при температурах 760, 790 и 810°C. Установлено, что надглазурные краски имеют хорошую укрывистость, блеск и разлив при температуре 790 – 810°C. Температурный режим не влияет на окраску пигментов, которая остается устойчивой и чистого тона.

Разработанные пигменты прошли заводскую апробацию на участке фаянсовых изделий Научно-производственного центра "АМПЛ" (г. Минск), что дает возможность рекомендовать их для промышленного использования в производстве керамических изделий широкого ассортимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Е. М., Левицкий И. А., Тижовка В. В. Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов // Стекло и керамика. — 1992. — № 4. — С. 2 – 4.
2. Пиц И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты. — Минск: Вышэйшая шк., 1987. — 98 с.
3. Охристый керамический пигмент / Г. Н. Кукушкина, А. Н. Демидовская, А. А. Крупа, В. Ф. Мышинская // Стекло и керамика. — 1990. — № 10. — С. 10 – 11.
4. Мороз И. И., Комская М. С., Олейникова Л. Л. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. — М.: Легкая индустрия, 1980. — Т. 2. — 257 с.
5. Визир В. А., Мартынов М. А. Керамические краски. — Киев: Техника, 1964. — 255 с.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — Ч. 3. — 287 с.

### Уважаемые читатели и подписчики журнала "СТЕКЛО И КЕРАМИКА"!

СТЕКЛО  
И КЕРАМИКА

Журнал "Стекло и керамика" распространяется по подписке. Подписка на журнал принимается свободно во всех отделениях связи. Подписной индекс журнала 70881.

Сведения о журнале Вы найдете в Каталоге издательства "Известия" в разделе II: Издания АО "Агентство по распространению зарубежных изданий" (АРЗИ), а на второе полугодие 1995 г. — также и в Каталоге Федерального управления почтовой связи при Министерстве связи России.

На журнал "Стекло и керамика" также можно подписаться через редакцию. Для этого необходимо перевести деньги на счет Стройиздата: р/сч. № 362106 в Свердловском отделении Мосбизнесбанка г. Москвы, кор. счет № 413161500 РКЦ 201791, МФО 201241, код 19.

Указать: за подписку на журнал "Стекло и керамика" за I полугодие 1995 г., включая почтовые расходы.

Стоимость подписки на первое полугодие, включая пересылку:

для России — 60 тыс. руб.  
для стран СНГ — 80 тыс. руб.

Для получения журналов в адрес редакции необходимо выслать копию банковского платежного поручения, а также указать индекс и почтовый адрес подписчика.

Отдельные экземпляры журнала можно приобрести в редакции по номиналу.

Телефон 495-39-76

