

## Синтез пигментов методом соосаждения

Для получения керамических пигментов перспективным является метод соосаждения. Он позволяет уменьшить тепло- и энергозатраты и создать пигменты, обладающие высокими хромофорными показателями. Сущность метода заключается в совместном осаждении растворимых гидроксидов или солей с последующим отделением, промыванием, высушиванием и прокаливанием осадка.

Совместное осаждение гидроксидов имеет ряд особенностей. Отмечается\*, что при осаждении гидроксидов некоторых металлов осадок не является механической смесью, поскольку обладает целым рядом свойств, не характерных для отдельных гидроксидов. Гидроксиды металлов в момент совместного осаждения могут взаимодействовать, что может привести к появлению твердых растворов, возникновению химических соединений, в частности гидрокомплексов. Дальнейшее их взаимодействие вызывает образование сложных полиядерных комплексов, достигающих иногда размера коллоидных частиц. Они являются рентгеноаморфными и служат «предструктурой» будущего материала. Такая «предструктура» может превратиться в конечный кристаллический продукт при относительно низкой температуре и меньшей продолжительности термообработки по сравнению с исходными смешанными порошками, что принято в настоящее время в технологии производства пигментов.

Один из наиболее распространенных методов получения гидроксидов — осаждение их из водных растворов нитратов. Для исследования и получения пигментов были взяты азотно-кислые соли:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Из этих солей готовили одномолярные растворы. Осадителем служил 1 М раствор  $\text{NaOH}$ . Осаждение проводили при постоянном перемешивании и контроле рН раствора. Последний определяли потенциометрическим титрованием. Сравнивая рН, кривые титрования, можно

сделать вывод о ходе осаждения, установить природу образующихся соединений (рис. 1).

При титровании 1 М раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  раствором  $\text{NaOH}$  (см. рис. 1, кривая 1) сначала оттитровывается  $\text{HNO}_3$  до рН = 4,3 (точка  $a_1$ ), затем начинается образование осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , которое завершается при рН = 7,7.

Кривая потенциометрического титрования хрома (III) имеет два скачка при рН = 3,45 и рН = 7,7. Первый скачок титрования наблюдается до начала осаждения и соответствует оттитровыванию кислотных форм ионов хрома. Начало образования  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  наблюдается при рН = 5,7. Окончание этого процесса происходит при рН = 7,7.

При совместном соосаждении солей алюминия и хрома до рН = 3,15 титруется кислотная форма. В интервале рН от 4,3 до 7,6 появляется осадок, содержащий оба металла и представляющий собой гетероядерный комплекс. Цвет осад-

ка зеленый. Если вместо соли хрома взять соль кобальта, то цвет в зависимости от рН изменяется от бледно-розового до сиреневого.

На кривых дифференциально-термического анализа оксидов (рис. 2) отмечается наличие экзо- и эндоэффектов, указывающих на возможные процессы дегидратации осадков и их разложение, в том числе гетероядерного комплекса (430–660 °С). При температуре 980 °С, очевидно, происходит образование шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с дифракционными максимумами 2,44; 2,86; 2,43 Å, а также  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , распределение ионов в котором может быть представлено в виде  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ . В хромосодержащем осадке при термообработке до 1000 °С фиксируются дифракционные максимумы, относящиеся к твердому раствору корунда  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Цветовые характеристики пигментов определяли на спектрометре СФ-18. На рис. 3 приведены

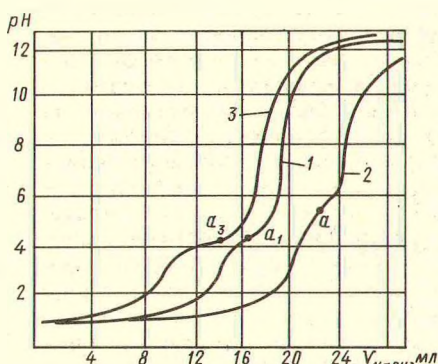


Рис. 1. Интегральные кривые потенциометрического титрования  
1 — Al (III); 2 — Cr (III); 3 — Al (III) — Cr (III)

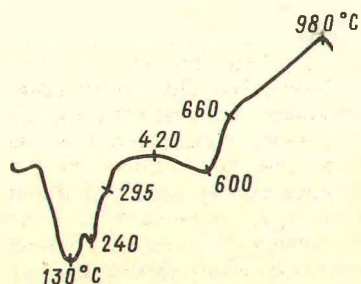


Рис. 2. Кривая дифференциально-термического анализа пигмента № 1 (система  $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )

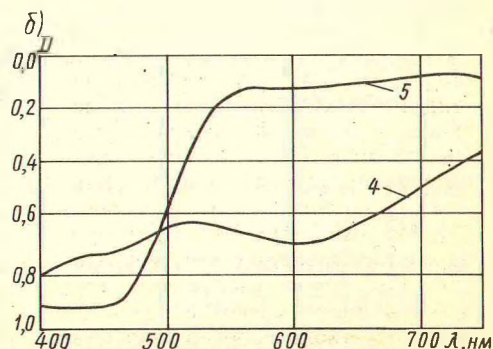
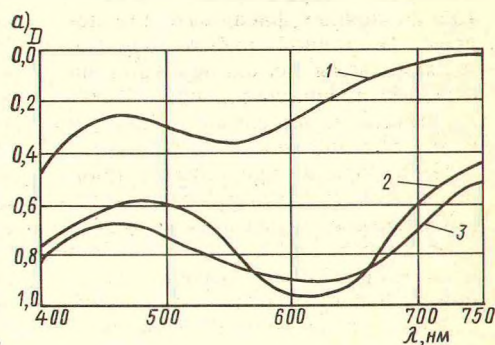


Рис. 3. Кривые спектрального отражения материалов систем  $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  (б)  
1 — осадок № 1; 2 — пигмент № 1; 3 — покрытие (10 % пигмента № 1 + 90 % фритты ЛГ-19); 4 — осадок № 9; 5 — пигмент № 9

\* Чалый В. П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, структура и свойства). — Киев: Наукова думка, 1972. — 160 с.



кривые спектров отражения аморфных осадков, пигментов и покрытия окрашенной глазури ЛГ-19.

Сравнивая кривые спектрального отражения пигмента системы  $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно заметить изменение положения максимумов поглощения. Так, после термообработки (см. рис. 3, кривые 2 и 3) пигмент имеет максимум отражения в области 570—640 нм. Цвет

пигмента синий, что указывает на преимущественное присутствие  $[\text{CoO}_4]$ . Чистота тона 18—20%. Очень яркое зеленое покрытие дают пигменты системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Судя по кривым спектрального отражения цвет пигментов и осадка резко различается. В области спектра 550—700 нм наблюдается максимальное отражение. Чистота тона пигмента достигает 75%.

Цвет обусловлен преимущественно  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, методом соосаждения могут быть получены пигменты, имеющие высокие хромофорные показатели и предназначенные для декорирования фарфоро-фаянсовых изделий при пониженной температуре (1000 °C). Это позволит расширить палитру керамических пигментов и снизить их себестоимость.

УДК 666.646:66.046.514

В. З. АБДРАХИМОВ

Усть-Каменогорское отделение НИИСтромпроекта

## Фазовые превращения при обжиге керамических плиток на основе отходов обогащения

В результате исследований, проведенных в НИИСтромпроекте [1—3], показана принципиальная возможность использования отходов обогащения циркон-ильменитовых руд и золы легкой фракции в производстве керамических плиток (облицовочных, фасадных, для полов). В данной работе изучено влияние золы легкой фракции на фазовые превращения при обжиге керамических плиток на основе отходов обогащения.

Исследования проводили с привлечением рентгенографического, ИК-спектроскопического и микроскопического методов анализа. Для получения наиболее полных сведений о фазообразовании при обжиге микроструктуру керамических плиток исследовали с помощью электронного микроскопа «Tesla».

Зола легкой фракции состоит из сферических стекловидных частиц, стекла, пор, тонкодисперсных частиц несгоревшего топлива и оксидов железа. Физико-механические, химические и минералогические свойства золы легкой фракции достаточно хорошо изучены [1]. Оптимальный состав для производства фасадных плиток и плиток для полов следующий (%; здесь и далее массовое содержание): 60 отходов обогащения циркон-ильменитовых руд, 40 золы легкой фракции [2].

Для изучения процессов фазообразования использовали плитки размером 100×100×10 мм оптимального состава, обожженные в интервале температур 900—

1200 °C. Изготавливали плитки по известной технологии [4].

При температуре 900 °C (рис. 1, а) на рентгенограмме исчезают линии, характерные для каолинита —  $7,15 \cdot 10^{-10}$ ;  $3,57 \times 10^{-10}$  м (рис. 1). Микроскопические исследования показали, что образец представлен тонкодисперсными изотропными аморфизированными частицами размером до 10 мкм, стеклами различного состава с показателями светопреломления 1,50—1,58, слабооплавленными зернами полевого шпата, сравнительно чистыми кристаллами кварца. Муллитообразование не наблюдается. Содержание различных примесей до 15%.

Увеличение температуры обжига образцов до 950 °C к особым изменениям на рентгенограмме и ИК-спектре не приводит (см. рис. 1 и 2). С повышением температуры обжига до 1000 °C отмечается образование муллита. На рентгенограмме появляются характерные для него линии  $5,40 \cdot 10^{-10}$  м. Об этом свидетельствует и усиление полосы поглощения  $580 \cdot 10^{-10}$  м на ИК-спектре. Под оптическим микроскопом на участках стекла, обогащенного оксидами алюминия, наблюдается кристаллизация тонкодисперсного муллита размером до 1—3 мкм. Усиливается плавление полевого шпата, увеличивается количество стекла и аморфизированного глинистого вещества.

Электронно-микроскопические снимки (рис. 3) образцов под-

тверждают результаты проведенного анализа. При температуре 1000 °C отмечается образование муллита (см. рис. 3, а). Размытость линии на электронно-микроскопических снимках свидетельствует о несовершенстве структуры короткопризматических кристаллов муллита.

При температуре 1050 °C существенных изменений фазового состава не отмечается. На электронно-микроскопических снимках структура муллита более совершенная. На рис. 3, б видны сростки муллита с метакаолинитом и увеличение аморфной фазы. Очевидно, действие золы легкой фракции как плавня начинается с температуры 1050 °C [1].

При повышении температуры обжига с 1050 до 1100 °C происходит плавление полевого шпата, аморфизированных глинистых веществ и стеклофазы золы, представленной сферическими частицами и частицами сложной формы. Наблюдается оплавление некоторых зерен кварца по трещинам и краям. На участках, обогащенных оксидами алюминия, кристаллизуется муллит игольчатой и таблитчатой формы, содержание которого заметно возрастает. Зерна кварца становятся трещиноватыми и оплавляются по трещинам и краям.

В отличие от образцов из отходов обогащения циркон-ильменитовых руд без добавки золы легкой фракции [4] в исследуемых образцах не происходит заметного