

ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ

The waste vanadium catalysts of sulfuric production can be produced as glass-forming system $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ ($R_2O = Na_2O + K_2O$; $RO = FeO + ZnO + CuO + CaO$). Compositions of masses have been developed and synthesis of glaze frits in the borosilicate system. Decorative glaze coverings pale-yellow, brown and different tints of grey tones of bright and half-matt texture have been produced. Synthesized glazes have been developed by methods of electron microscopy and X-ray structure analysis. Fundamental opportunity of using waste vanadium catalysts at synthesis of fitted colored glazes, intend for decoration of stove tile, majolica and products of studio pottery.

Введение. Глазурное покрытие, наносимое на поверхность керамических изделий, способствует их долговечности, предохраняет керамическую основу от загрязнения и придает ей высокие декоративно-эстетические свойства [1].

В настоящее время цветные глазури широко применяются в керамической промышленности для декорирования изделий различного назначения. Для их синтеза чаще всего используются фриттованные прозрачные глазури. Окрашивание достигается либо за счет использования жаростойких керамических пигментов, либо за счет сплавления фритт с красящими оксидами. Они могут вводиться как в виде химически чистых компонентов, так и с отходами различных видов производств и переработки горных пород или с использованием самих горных пород.

Окраска большинства природных и синтезированных веществ связана с наличием в их составе *d*- и *f*-элементов Периодической системы [2, 3]. К числу особенностей строения атомов этих элементов относится незаполненность электронных подуровней, что обуславливает электронные переходы под воздействием световой энергии. Так в качестве хромофоров широко используются соединения никеля (степень окисления +2, координационные числа 4 и 6); кобальта (степень окисления +2 и +3, координационные числа 4 и 6); хрома (степень окисления от 0 до +6, координационные числа 4 и 6); железа (степень окисления +2 и +3, координационные числа 4 и 6); ванадия (степень окисления +2...+5, координационные числа от 4 до 6) и др.

Известно применение соединений ванадия для получения глазурей с высокой декоративностью [4, 5]. В соединениях с кислородом (оксидах) ванадий проявляет степени окисления от +2 до +5, причем все оксиды интенсивно окрашены [6]: V_2O_5 – оранжевый; VO_2 – темно-синий; V_2O_3 – черный; VO – серый. Соединения ванадия более сложного химического состава имеют окраску от зеленого до фиолетового цветов, а пигменты и глазури – от зеленого до синего.

В Республике Беларусь предприятиями ОАО «Гродно Азот», ОАО «Гомельский химический завод» и др. при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяются ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из

кремнезема. Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используют порядка 100 т ВК. При этом ежегодно 20% используемых катализаторов теряет свою активность и подлежит замене. Основные компоненты отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) имеют высокую стоимость. В настоящее время в Беларуси переработку ОВК не осуществляют. Дезактивированные ВК складировать и по мере накопления вывозят на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 соединения ванадия относят ко второму и третьему классам опасности.

Основная часть. Целью данной работы является изучение свойств, структуры и фазового состава цветных глазурей, полученных с использованием отработанных ванадиевых катализаторов.

В пересчете на оксиды химический состав ОВК выражается следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас. %): SiO_2 – 40,43; SO_3 – 25,47; K_2O – 10,95; V_2O_5 – 7,49; Na_2O – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68; Al_2O_3 – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; С – остальное.

Основная доля в химическом составе ОВК приходится на оксид кремния (40,43%). Содержание красящих оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 составляет 7,49%. В ОВК присутствует значительное количество оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (13,86%).

Таким образом, исследуемый материал можно представить в виде стеклообразующей системы $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ (где $R_2O = Na_2O + K_2O$; $RO = FeO + ZnO + CuO + CaO$), которая представляет определенный научный интерес вследствие значительного содержания в составе ОВК оксида ванадия (V) и тем самым обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и стекловидных покрытий с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Синтез глазурных фритт осуществлен в боросиликатной системе (количество вводимого ОВК – 40–55%). Предусматривалась подготовка ОВК кварцевым песком и глиноземом (дополнительное введение 6% Al_2O_3). Максимальное содержание оксида бора составляло 20%. В качестве боросодержащего компонента вводили ортоборную кислоту. Для снижения температуры варки стекол, их вязкости и придания

глазурам необходимой плавкости осуществлялось дополнительное введение оксидов натрия, кальция и магния посредством кальцинированной соды, природного мела и магнезита. Количество вводимого Na_2O не превышало 4%. Суммарное количество вводимых CaO и MgO составляло от 5% и более.

Синтез опытных стекол осуществлялся путем сплавления шихт в фарфоровых тиглях в пламенной газовой печи при температуре $(1420 \pm 20)^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч.

Синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, были окрашены в черный цвет, имели блестящую поверхность. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено, что свидетельствует о возможности получения на основе исследуемых стекол качественных глазурных покрытий.

Приготовление фриттованных глазурей осуществлялось методом мокрого помола составляющих компонентов с введением 5–7% глины «Гранитик-Веско» в фарфоровом барабане на мельнице «Speedy-1» (Италия) с фарфоровыми шарами до тонины помола, при которой остаток на сите № 0063 составлял 0,1–0,3%. Полученный глазурный шликер наносили на обожженную на утиль керамическую подложку методом полива.

Сушка заглазурированных керамических изделий осуществлялась в естественных условиях.

Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводился в электрических лабораторных печах типа СНОЛ при заданном режиме термообработки: подъем температуры до максимальной в течение 2 ч; выдержка при максимальной температуре – 1 ч; охлаждение изделий со скоростью $80\text{--}100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 700°C ; последующее охлаждение – естественное. Температуры обжига: 950, 1000 и 1050°C .

Градиентная термообработка заглазурированных керамических плиток осуществлялась в градиентной печи в интервале температур $600\text{--}1050^\circ\text{C}$ с экспозицией 1 ч. Результаты эксперимента показали, что до температуры $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (в зависимости от химического состава стекла) разлив и остекловывание покрытий отсутствует, происходит лишь припекание слоя глазури к керамической основе. Глазури начинают взаимодействовать с керамической подложкой при $720\text{--}820^\circ\text{C}$, а интервал наплавления составляет $880\text{--}1050^\circ\text{C}$. Таким образом, результаты наплавления глазурей в температурном градиенте показали, что на основе опытных стекол можно получить покрытия различной фактуры (блестящие, матовые, полуматовые) и широкой цветовой гаммы (от серых до коричневых тонов).

Цветовая гамма глазурных покрытий оценивалась визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д. И. Менделеева.

Блеск покрытий определялся на фотоэлектрическом блескомере. К блестящим были отнесены покрытия, для которых показатель блеска превышал 60%. Полуматовым покрытиям соответствует показатель блеска от 40 до 60%, а матовым глазурям – менее 35%.

В результате испытаний определено, что исследуемые глазури характеризуются хорошей кроющей способностью и имеют палевый, зеленовато-коричневый и различных оттенков серый цвета. Фактура покрытий – матовая, полуматовая и блестящая. Твердость по Моосу – 5–6. Было установлено, что на формирование цвета и фактуру покрытий оказывает влияние температура обжига, а также рецептура исходных стекол, на основе которых приготовлены глазури.

Для объяснения особенностей формирования цвета и фактуры ванадийсодержащих покрытий на данном этапе исследований изучен механизм фазообразования, т. е. фазовый состав и структура синтезированных глазурей.

Рентгенограммы синтезированных покрытий снимались на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – CuK_α . Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts (2003) и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

Данные по идентификации кристаллических фаз дополнены результатами исследования микроструктуры покрытий с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Применение указанного метода позволило определить химический состав в трех вариантах: состав стеклофазы, состав кристаллической фазы и усредненный состав по образцу.

Результаты исследований показали, что все покрытия являются полукристаллическими образцами с различным характером распределения кристаллической фазы, а также ее количественным содержанием (см. рисунок). Для кристаллических образований характерно зональное строение, т. е. они характеризуются неоднородным химическим составом, что позволяет предположить, что в исследуемых образцах довольно сложный механизм кристаллизации, носящий ступенчатый характер.

Установлено, что фазовый состав глазурных покрытий представлен диопсидом $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и авгитом $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$. В ряде составов зафиксировано также присутствие энстатита $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и небольшое количество $\text{VO}_{0,03}$.

Все вышеперечисленные кристаллические фазы сложного состава имеют диопсидоподобную пироксеновую структуру, для которой характерны изоморфные замещения ионов и образование различных по составу твердых растворов пироксенов.

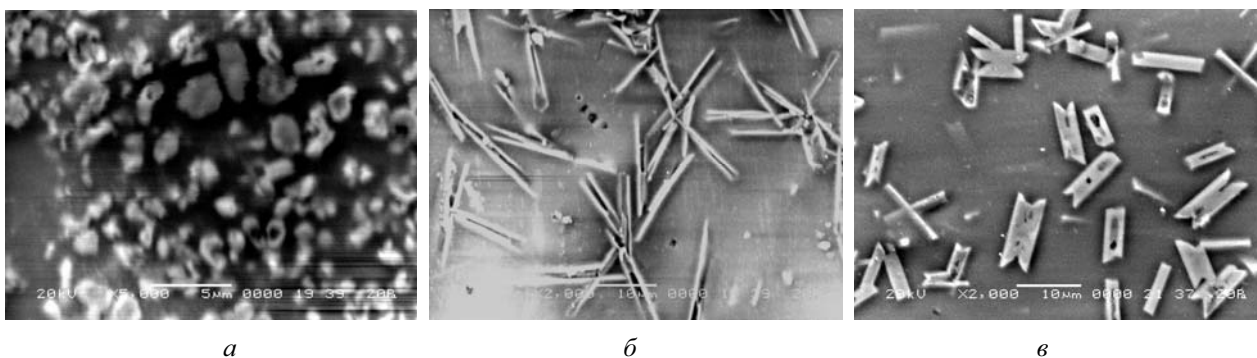


Рисунок. Микроструктура глазурных покрытий

Для пироксеноподобной структуры авгитов характерна замена в диопсидовой решетке значительной части Mg^{2+} на R^{3+} и Ca^{2+} на R^{+} , а также в цепочке $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ части Si^{4+} на Al^{3+} или на другой катион R^{3+} . Согласно источнику [7] ванадийсодержащие авгиты включают комплексы CaV_2SiO_6 , $CaVAlSiO_6$.

Установлено, что в температурном интервале термообработки $950-1050^{\circ}C$ при содержании в составе более 10% ($CaO + MgO$) происходит формирование полукристаллической мелкозернистой структуры, характерной для диопсидоподобной фазы (согласно данным рентгенофазового анализа твердый раствор диопсида и авгита). Форма кристаллов приближается к изометричной (рисунок, *a*). Образование указанных фаз обеспечивает получение покрытий, имеющих окраску от серого до палевого цвета.

При меньшем содержании $CaO + MgO$ образуются пироксены (энстатит и авгит) в виде отдельных призматических и игольчатых кристаллов либо их агрегатов (рисунок, *б, в*). В таком случае цвет покрытий изменяется от серо-зеленого до коричневого.

Заключение. Синтезированные ванадийсодержащие глазури характеризуются хорошей кроющей способностью. Цветовая гамма глазурей, полученных в температурном интервале от 950 до $1050^{\circ}C$, представлена палевым, зелено-вато-коричневым, различных оттенков серым цветами.

Формирование различных цветовых оттенков и фактуры глазурей обусловлено особенностями процессов кристаллизации, протекающих при термообработке покрытий. Выявлено образование кристаллических фаз сложного состава пироксеновой структуры, для которой характерны изоморфные замещения ионов и образование различных по составу твердых растворов пироксенов.

Полученные результаты работы расширяют представления о процессах кристаллизации в исследуемой системе $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ и имеют практическую значимость. Экономическая эффективность от внедрения цветных глазурей на основе ОВК заключается в снижении себестоимости выпускаемой продукции за счет возможности применения отходов производства вместо дорогостоящих импортируемых пигментов.

Разработанные составы могут использоваться в качестве коммерческого продукта для предприятий по производству печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики.

Литература

1. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
2. Пищ, И. В. Керамические пигменты / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Выш. шк., 1987. – 132 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998. – 743 с.
4. Синтез цветных глазурей для строительной керамики с использованием отработанных катализаторов / Д. А. Романюк [и др.] // Современные разработки строительных материалов, технологических процессов, машин: труды / НИИСтройкерам. – М., 1986. – С. 36–44.
5. Романюк, Д. А. Цветные глазури с добавками отработанных катализаторов / Д. А. Романюк, И. И. Мороз // Стекло и керамика. – 1981. – № 12. – С. 18–20.
6. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Універсітэцкае, 1987. – 501 с.
7. Жунина, Л. А. Пироксеновые ситаллы / Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов. – Минск: БГТУ, 1974. – 224 с.