

Харитонов Д.С., Стойков В.О., Крышилович Е.В., Курило И.И.
**СИНТЕЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Одним из направлений работы по снижению вредного воздействия химической промышленности на окружающую среду во всем мире является замена в рецептурах лакокрасочных материалов токсичных компонентов на основе свинца, кобальта и хрома. Альтернатива таким пигментам – более экологически безопасные соединения на основе ванадатов. В ряде стран применяются желтые пигменты на основе ортованадата висмута. Несмотря на то, что это соединение является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, BiVO_4 имеет значительно более высокую красящую силу и более чистый оттенок. Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья для Республики Беларусь являются ванадийсодержащие промышленные отходы, концентрация ванадия в которых в 10–100 раз превышает его содержание в рудном сырье, а суммарный объем в настоящее время составляет около 11 тыс. т. В результате переработки ванадийсодержащих промышленных отходов гидрометаллургическим методом удастся выделить продукт, содержание V_2O_5 в котором составляет более 85%, что отвечает требованиям ТУ на данный реагент. Использование данного продукта для получения лакокрасочных пигментов позволит не только получить экономический эффект, но и существенно уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Целью исследования является синтез пигментов для лакокрасочной промышленности на основе продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов и изучение их свойств.

Материалы и методы исследования. Синтез ванадатов проводился сольвотермическим способом, который не требует значительных энергетических затрат и не приводит к образованию побочных экологически опасных газообразных соединений [1]. Для синтеза использовали оксид ванадия(V), выделенный из отработанных ванадиевых катализаторов и содержащий около 48%(масс.) ванадия (или около 85–86%(масс.) V_2O_5), а также $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”. Синтез малорастворимых ванадатов включал следующие стадии: 1) растворение вторичного V_2O_5 в растворе гидроксида натрия ($\text{pH} \approx 13$) с образованием ортованадата натрия [2]; 2) смешивание щелочного раствора ортованадата натрия с кислым раствором нитрата висмута в 1 н. азотной кислоте ($\text{pH} \approx 0$) в мольных соотношениях $n(\text{Bi}) : n(\text{V}) = 1 : 1$; 3) корректировку величины pH полученной смеси до 3,5 введением 30%-ного раствора гидроксида натрия; 4) перемешивание в течение 1 часа при комнатной температуре; 5) постепенное введение 1н раствора гидроксида натрия и установление в течение часа величины pH смеси до 6; 6) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и $\text{pH} \approx 6$ в течение трех часов; 7) охлаждение смеси до комнатной

температуры, фильтрование, промывку осадка дистиллированной водой; 8) сушку осадка при 90 °С.

Общая продолжительность синтеза без учета времени сушки составляла около 9 ч. С целью интенсификации процесса синтеза после сливания водных растворов прекурсоров (стадия 2) проводили корректировку величины рН смеси, а затем сонохимическую обработку в течение 7 мин на ультразвуковой (УЗ) установке с пьезоэлектрическим излучателем при мощности ультразвукового поля равной 630 Вт, рабочей частоте – $22 \pm 10\%$ кГц, амплитуде колебаний – не менее 40 мкм. Продолжительность сонохимического синтеза без учета времени сушки составляла около 2 ч.

Рентгенографическое исследование фазового состава продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расшифровку полученных при анализе дифрактограмм проводили с применением специализированного программного обеспечения Crystal Impact Match 2.

Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой EDX JED-2201. Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм.

Маслоемкость пигментов и рН 10%-ной водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Колористические характеристики полученных пигментов определяли с помощью спектрофотометра ColorDialog II в отраженном свете. Измерения включали в себя установление оптической плотности пигмента и измерение цветowych координат в системе Lab (CIELAB).

Результаты исследования и их обсуждение. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок) частицы, сформированные в отсутствие сонохимической обработки, имеют форму, близкую к цилиндрической, а под воздействием УЗ – близкую к сферической.

По данным рентгенофазового анализа полученные образцы являются однофазными, имеет структуру ортованадата висмута и характеризуется тетрагональной сингонией. Рассчитанные параметры объемно-центрированной решетки совпадают с литературными данными [3]. Установлено, что УЗ обработка практически не влияет на значение параметра с кристаллической решетки, но способствует некоторому уменьшению параметров а и объёму (V) элементарной ячейки.

Элементный анализ полученных пигментов показал, что мольное соотношение V:Bi составляет 1,06:1,00 и 1,02:1,00, для образцов 1 и 2 соответственно, что может свидетельствовать о наличии в их составе небольшого количества примесей рентгеноаморфных соединений ванадия из-за неполного перехода продуктов переработки промышленных отходов в Na_3VO_4 .

Для установления возможности использования синтезированных образцов BiVO_4 в качестве пигментов для лакокрасочной промышленности, были изучены их физико-химические свойства (таблица 1). Установлено, что частицы ортованадата висмута имеют достаточно однородный гранулометрический состав. Применение сонохимической обработки приводит к увеличению размеров частиц.



Рисунок – Электронно-микроскопическое изображение образцов ортованадата висмута

pH водной вытяжки синтезированных образцов равен 6, что обеспечивает коррозионную устойчивость стальных изделий, находящихся в контакте с лакокрасочным материалом, изготовленным на основе полученных ванадийсодержащих пигментов. Маслоёмкость пигмента, полученного без использования УЗ составляет 31 г/100 г, что сравнимо с маслоёмкостью хромсодержащих пигментов [4]. Сонохимическая обработка приводит к снижению маслоёмкости I и II рода на 63–65%, что обуславливает низкую стоимость лакокрасочных материалов, изготовленных на их основе.

Таблица 1 – Физические свойства синтезированных пигментов

Показатель	№ образца	
	1	2
Преобладающий размер частиц, мкм	0.1–2 (57%)	20–50 (51%)
pH водной суспензии	6	6
Маслоёмкость I рода, г/100г	31	20
Маслоёмкость II рода, г/100г	57	36

При изучении колористических характеристик полученных пигментов сравнение и выбор наиболее подходящего цвета осуществляли путем сравнения координат цвета, полученных в ходе измерений, с координатами, представленными в каталогах (таблица 2).

Таблица 2 – Колористические характеристики полученных пигментов

Пигмент	№ измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		L	a	b	\bar{L}	\bar{a}	\bar{b}	RAL	Pantone
BiVO_4 (х.ч., образец сравнения)	1	62,23	25,12	72,48	62,87	23,79	71,20	1028	137c
	2	63,23	23,12	70,58					
	3	63,15	23,14	70,54					

1	1	73,25	21,21	75,36	73,58	20,86	77,39	1003	130С
	2	74,25	20,12	77,58					
	3	73,25	21,25	79,24					
2	1	36,69	18,56	31,63	36,24	18,05	31,59	8003	463с
	2	36,78	17,58	31,56					
	3	37,69	21,08	17,56					

Как видно из представленных данных координаты цвета полученных пигментов соответствуют краскам полиграфического каталога Pantone и технического каталога RAL. При использовании УЗ обработки цвет пигментов изменялся в сторону снижения яркости.

Заключение. В результате проведенных исследований установлена целесообразность использования ванадийсодержащих продуктов, выделенных из промышленных отходов, для синтеза малорастворимых ванадатов. Полученные сольво-термическим и сонохимическим способом образцы ортованадата висмута по своему элементному и фазовому составу, размерно-морфологическим и колористическим характеристикам, физико-химическим свойствам не уступают пигментам, полученным из реагентов марки «х.ч.», а также пигментам на основе соединений свинца и хрома, и могут быть использованы в рецептурах лакокрасочных материалов.

Литературные источники

1. Фотиев А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства // М.: Наука, 1988. С. 182.
2. Жарский И. М., Курило И. И., Осирко О. В. Сольво-термический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности // Труды БГТУ. 2013. №3. С. 16–18.
3. Дикерхофф А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 7. С. 16–17.
4. Индейкин Е. А. Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 10/11. С. 48–54.

Kharitonov D.S. Stoykov V.O., Kryshilovich E.V., Kurilo I.I.

SYNTHESIS OF VANADIUM-CONTAINING PIGMENTS BASED ON THE PRODUCTS OF INDUSTRIAL WASTE UTILIZATION

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

In work the urgency, the importance and scientific novelty of the chosen direction of researches is designated. Solvothermal and sonochemical methods synthesis bismuth vanadate from obtained vanadium(V) oxide, recovered from vanadium-containing industrial waste, have been developed. Physical and chemical, morphological and coloristic characteristics of obtained BiVO₄ have been studied. The expediency of using products of vanadium-containing industrial waste treatment for the synthesis of paint pigments BiVO₄ has been shown.