

11. Глинский В.В. Статистический анализ / Глинский В.В., Ионин В.Г. // Учебное пособие. Издание 2-е, переработанное и дополненное. — М.: Информационно-издательский дом «Филинь», 1998. — 264 с.

12. Власов Г.О. Системный анализ коксохимического производства / Власов Г.О., Саранчук В.И., Чуищев В.М., Ошовский В.В. // ДонГТУ. — Донецк: Східний видавничий дім, 2002. — 296 с.

© Фурман О. В., Хоменко М. А., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010.

УДК 666.291:675.8

**М.Й. Біломеря, А.Ю. Шевченко, О.В. Анащенко, Ю.М. Ємельянова**  
(Донецький національний технічний університет)

### КЕРАМІЧНІ ПІГМЕНТИ І ФАРБИ НА ОСНОВІ МІНЕРАЛІВ ДІОПСИДУ І ГРАНАТУ

*Досліджено можливість отримання керамічних пігментів на основі мінералів діопсиду і гранату з використанням техногенних продуктів, що містять оксиди кобальту і хрому, а також приготування керамічних фарб на їх основі. Встановлена оптимальна температура синтезу пігментів. Запропоновані складі керамічних пігментів жовто-зеленого ряду на основі мінералу гранату і синьо-фіолетового ряду на основі мінералу діопсиду.*

*Ключові слова: керамічний пігмент, керамічна фарба, діопсид, гранат, хромофорний оксид, відходи*

Використання керамічних фарб для художнього оформлення керамічних виробів відомо з давніх часів. Керамічні фарби — це тонкодисперсні суміші мінеральних пігментів з легкоплавким склом — флюсом (надглазурні фарби) або з компонентами керамічної маси і глазури (підглазурні фарби). Керамічні фарби повинні бути стійкими до дії високих температур, атмосферного впливу, вологи, світла. Їх використовують для пофарбування керамічних виробів, глазури, скла. Основними компонентами керамічних фарб є пігменти — забарвлені оксиди металів, солі або інші сполуки. Найчастіше для виробництва керамічних фарб використовують синтетичні жаростійкі пігменти, отримані на основі алюмінатів, силікатів типу шпінелей, вілемітів, гранатів, твердих розчинів типу корундів силіманітів та інших. Колір керамічних пігментів утворюється завдяки оксидам перехідних і рідкоземельних хімічних елементів внаслідок поглинання світла за рахунок d-d-переходів електронів або за рахунок перенесення заряду. Синтез керамічних пігментів здійснюють на основі кристалічних сполук, стійких до дії агресивного середовища і високої температури, розчинної дії глазури і флюсів. Якщо у кристалічну ґратницю мінералу (алюмінату, силікату) включаються іони перехідних металів, кристали отримують характерні фарбування [1].

Виробництво керамічних пігментів шляхом високотемпературного випалу з хімічно чистих компонентів обумовлює їх високу вартість. Крім того, в Україні недостатньо виробників даного виду продукції, внаслідок чого ринок заповнюється імпортними пігментами більш високої вартості. Тому роботу, спрямовану на зниження матеріальних і енергетичних витрат на виробництво керамічних пігментів за рахунок використання дешевих сировинних матеріалів, а також на підвищення їх конкурентоспроможності, слід вважати актуальною. Метою даної роботи є отримання нових складів керамічних пігментів на основі

мінералів діопсиду і гранату з використанням в якості хромофорів оксидів кобальту і хрому, а також випробування в якості джерела хромофорних оксидів відходів – відпрацьованого алюмокобальтмолібденового каталізатору і відходу шкіряного виробництва, що містить хром.

Складу діопсиду відповідає формула  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Особливість структури діопсиду – послідовне з'єднання між собою тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , що утворюють безперервні ланцюжки шляхом сполучення в боковому напрямку за рахунок катіонів кальцію і магнію, які розташовані у різних положеннях один відносно іншого. Така структура діопсиду робить можливим ізоморфне заміщення оксидів кальцію і магнію хромофорними оксидами. Для отримання пігментів в системі діопсиду проводили часткову заміну оксидів кальцію і магнію оксидом кобальту із заміщенням 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 моль оксиду. Як вихідні сировинні матеріали використовували чистий пісок ( $\text{SiO}_2$ ), крейду (як джерело  $\text{CaO}$ ),  $\text{MgO}$  і  $\text{CoO}$  у вигляді оксидів, у ролі мінералізатору процесу синтезу – борну кислоту. Сировинні матеріали піддавали помелу, розсіву до проходження через сито 02, дозуванню зважуванням на аналітичних вагах, випалюванню в муфельній лабораторній печі у корундовому тиглі. Для пошуку оптимальної температури випалу обрано три температури спікання:  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  і  $1250^\circ\text{C}$ . Витримка при кінцевій температурі випалу складала 0,5 години. Спечені пігменти піддавали помелу і розсіву. Колір отриманих пігментів і ступінь спікання оцінювали візуально. При температурі  $1150^\circ\text{C}$  спікання практично відсутнє. Колір слабо змінюється від молочно-рожевого до брудно-рожевого. При температурі  $1200^\circ\text{C}$  утворюється спік, колір пігментів змінюється від блідо-рожевого до темно-фіолетового із збільшенням кількості оксиду кобальту. При температурі  $1250^\circ\text{C}$  майже усі пігменти сплавляються до склоподібної маси, колір більшості пігментів наближається до темно-фіолетового, деяких — брудно-бузкового. Таким чином, оптимальною температурою синтезу можна вважати  $1200^\circ\text{C}$ . При заміщенні оксиду кальцію утворюються пігменти темно-бузкового і фіолетового кольору, при заміні оксиду магнію — пігменти світло-бузкового кольору.

З метою здешевлення вартості пігментів проведено дослідження можливості використання техногенного продукту, що містить кобальт, замість чистого оксиду. В якості компоненту, що містить кобальт, обрано відпрацьований алюмокобальтмолібденовий каталізатор, який використовують у коксохімічному виробництві для окислення сірчастого газу. Цей відхід має наступний хімічний склад (% ваг.):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 68,9,  $\text{MoO}_3$  — 12,1,  $\text{CoO}$  — 5,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,4,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,2, в.п.п. — 13,3. Оскільки раніше вже було встановлено, що пігменти з заміною оксиду кальцію на хромофорний оксид мали найяскравіший колір, для синтезу обрано склади шихт з заміною 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 моль оксиду кальцію на відповідну кількість відходу у перерахунку на оксид кобальту. Приготовлену шихту випалювали в електричній муфельній печі при температурі  $1200^\circ\text{C}$ . Витримка при максимальній температурі складала 15 хвилин. Колір отриманих пігментів коливається від блакитного до світло-синього. Інші оксиди, які вносяться до складу пігменту з техногенним відходом (алюмінію, молібдену) не впливають суттєво на кольорові характеристики отриманих пігментів.

Для дослідження керамічних фарб на основі отриманих пігментів виготовляли надглазурну фарбу наступним чином. Суміш, що містить пігмент у кількості 15%, флюс (свинцево-боратне силікатне скло [2], отримане із суміші сурику, кварцу, бури кристалічної шляхом сплавлення і гранулювання) у кількості 80% і 5% глини, піддавали помелу до проходження через сито 0056. До маси додавали каніфольно-скипидарну мастику і розтирали до повної однорідності. Розправлену (розтерту) фарбу наносили на чисту білу

глазуровану керамічну поверхню зразків, висушували 24 години при кімнатній температурі, піддавали випалу при температурі 850°C. Щоб уникнути спучування і «збігання» фарби під час випалу, на початкових стадіях термообробки підйом температури слід уповільнити. Кінцевий підйом температури бажано вести скоріше, тому що флюс плавиться швидко і може вступити у взаємодію з глазур'ю і пігментом. Проведені випробування дозволяють зробити висновок про можливе використання відходу для виготовлення пігментів і фарби на його основі.

Як основу для синтезу пігментів жовто-зеленого ряду обрано мінерал гранат. Кристалічна ґратниця гранатів представлена каркасом із зв'язаних між собою тетраєдрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і октаєдрів  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ , у порожнечках яких розташовуються іони  $\text{R}^{2+}$ . Основні типи гранатів: пироп  $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  темно-червоного кольору, альмандин  $3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  червоного кольору, спессартин  $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  жовто-червоного кольору, гроссуляр  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  жовтого кольору, андродит  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  буро-червоного кольору, уваровит  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  зеленого кольору. Для виконання роботи синтез пігментів здійснювали на основі гроссуляру. Використовували наступні сировинні матеріали: пісок ( $\text{SiO}_2$ ), технічний глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), крейда ( $\text{CaCO}_3$ ), оксид хрому ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), як мінералізатор – борна кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Проводили дослідження на прикладі пігментів з заміною 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 моль кожного оксиду у складі гроссуляру на хромофорний оксид хрому. У відповідності до розрахованого складу пігментів готували шихти шляхом помелу, розсіву, дозування компонентів, як описано вище. Випал пігментів проводили при температурах 1150, 1200, 1250°C. Колір пігментів і ступінь спікання оцінювали візуально. При температурі 1150°C відбувається утворення спеків. При температурі 1200°C також спостерігається спікання шихти, але в деяких випадках з'являється склоподібна маса. При температурі 1250°C практично всі шихти сплавилися у склоподібну масу. Отже, температури синтезу пігментів на основі гранату з додаванням в якості хромофору оксиду хрому лежать в межах 1150–1200°C. Більшість отриманих пігментів мають темно-зелений колір, деякі — світло-зелений або зелений. Колір стає більш насиченим з ростом кількості хромофорного оксиду. Усі синтезовані пігменти можуть бути використані при виробництві керамічних фарб різних відтінків жовто-зеленого кольору, але з економічної точки зору заміна оксиду алюмінію є більш доцільною, тому що глинозем є найбільш дорогим.

В якості об'єкта дослідження для отримання пігменту зеленого кольору на основі гранату було також розглянуто відхід – шлам цеху переробки шкіряної сировини ТОВ «Меролла-Пеле», що містить хром. Відхід зберігається у вигляді порошку світло-сіро-фіолетового кольору, має наступний хімічний склад (% ваг.):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 29,8,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 34,5,  $\text{MgO}$  — 15,5,  $\text{CaO}$  — 2,6,  $\text{SiO}_2$  — 1,3, в.п.п. — 16,3. Склад шихти розраховували виходячи з умови заміни 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 моль оксиду алюмінію на відхід, що містить хром. Масу відходу в шихті для синтезу пігменту брали з урахуванням вмісту оксиду хрому у відході. Процес виготовлення пігменту з використанням техногенного продукту не відрізняється від раніше наведеного. Отримані пігменти мають зелене забарвлення. Спостерігається перехід від світлого до темного зеленого кольору зі збільшенням кількості відходу. Синтезовані пігменти не відрізняються від пігментів з чистим оксидом хрому.

Із синтезованих пігментів з чистим оксидом хрому і з використанням техногенного продукту готували керамічні фарби. Суміш пігменту і флюсу у кількості 15 і 85% відповідно піддавали помелу до проходження через сито 0056. Додавали до неї спирт і воду, розтирали до повної однорідності. Фарбу

наносили на глазуровану керамічну поверхню зразків, давали висохнути, випалювали при температурі 800°C. Після випалу фарба надавала черепку жовто-зеленого кольору різних відтінків. Колір фарби залежить від характеру середовища при випалюванні: в окислювальному — жовтий, у відновлювальному — зелений.

Для встановлення фазового складу продуктів, отриманих після випалу шихти, використовували рентгенівський фазовий аналіз з метою визначення наявності вихідних речовин, що дає можливість судити про повноту протікання реакції, визначення наявності в пігменті нових сполук (силікатів, що містять хромофорні оксиди). Дослідження фазового складу зразків проводили на рентгенодифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому випромінюванні  $\text{Cu-K}\alpha$  з  $\lambda = 1,54178$ . Були проаналізовані наступні зразки:  $0,6\text{CaO}\cdot 0,4\text{CoO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $0,5\text{CaO}\cdot 0,5\text{CoO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (випалені при температурах 1100 і 1200°C),  $2,5\text{CaO}\cdot 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  (випалений при 1200°C). За даними дифрактограм можна зробити наступні висновки [3]. У продукті складу  $0,6\text{CaO}\cdot 0,4\text{CoO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  присутні сполуки  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , що вказує на впровадження хромофору у кристалічну ґратницю синтезованого діопсиду. При заміні 0,5 моль оксиду кальцію оксидом кобальту значно зростає кількість отриманих сполук із впровадженням хромофором. При підвищенні температури випалу з 1100 до 1200°C зростає кількість сполук силікатів магнію і кальцію, що вказує на більшу повноту протікання реакції утворення діопсиду, і підтверджує висновок про доцільність використання температури 1200 °C для синтезу пігментів на основі діопсиду. У продукті  $2,5\text{CaO}\cdot 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  присутні сполуки  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{SiO}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , що свідчить про протікання реакцій утворення алюмосилікатів кальцію, а також присутня сполука  $\text{CaCrO}_3$ , що вказує на впровадження хромофору до кристалічної ґратниці синтезованого гранату. Таким чином, проведений рентгенофазовий аналіз синтезованих пігментів підтверджує зроблені вище висновки про можливість отримання керамічних пігментів на основі діопсиду і гранату як з використанням чистих оксидів кобальту і хрому, так і з використанням техногенних продуктів, що містять ці хромофорні оксиди.

За розробленою в лабораторних умовах університету рецептурою керамічних пігментів на підприємстві «Укрконтракт» м. Слов'янськ була отримана експериментальна партія керамічних пігментів жовто-зеленого кольору на основі мінералу гранат і синього кольору на основі мінералу діопсид. На основі отриманих пігментів виготовлено керамічну фарбу. За результатами випробувань зроблено висновок про можливість виробництва пігментів розроблених складів і керамічних фарб на їх основі в умовах промислового виробництва. За собівартістю синтезовані пігменти дешевше від аналогів, що випускаються в масовому виробництві. Використання в якості хромофорів досліджених відходів дозволить утилізувати техногенний продукт і зменшити негативне навантаження на природне середовище.

### Література

1. Пищ И.В. Керамические пигменты / Пищ И.В., Масленникова Г.Н. — Минск: Выш.шк., 1987. — 133 с.
2. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / Мороз И.М., Комская М.С., Олейникова Л.Л. — М.: Легкая индустрия, 1980. — 352 с.
3. Жданов Г.С. Дифракционный и резонансный структурный анализ / Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. — М.: Наука, 1980. — 256 с.

© Біломеря М.Й., Шевченко А.Ю., Анащенко О.В., Ємельянова Ю.М., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011