УДК 666.291

Е.В. ШОВКОПЛЯС, аспирант, ***А.В. ЗАЙЧУК***, канд. техн. наук,
Я.И. БЕЛЫЙ, докт. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

ХРОМСОДЕРЖАЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Експериментальними дослідженнями встановлені фазовий склад та особливості зміни забарвлення хромвмісних композицій, синтезованих на основі оксидів системи $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ з використанням в якості базової сировини промислового доменного шлаку. Розроблений склад керамічного пігменту оливково-зеленого кольору забезпечує високу якість та стабільні оптико-кольорові показники різного виду склопокриттів.

Conducted complex investigations have established the phase composition and features discoloration chromium-containing compositions, synthesized in the system $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$, using as a main component of industrial blast furnace slag. Developed practical composition of ceramic pigment of olive-green color provides high quality and stable optical color indices vitreous.

Керамические пигменты различной цветовой гаммы широко применяются для декорирования изделий в силикатной, лакокрасочной, полимерной и других отраслях промышленности. Такие пигменты, как правило, готовятся на основе технически чистых сырьевых материалов [1], что вызывает достаточно высокую их себестоимость. В последние годы при синтезе керамических пигментов проводятся исследования [2 – 4] и по использованию в качестве базового сырья вторичных материалов промышленности. В то же время в литературе практически отсутствуют данные о применении в пигментной технологии отходов металлургического комплекса, которые являются наиболее многочисленными и крупнотоннажными и преимущественно используются лишь в строительной отрасли.

В связи с этим, нами проведены исследования, которые были направлены на выявление возможности синтеза керамических пигментов на основе отхода металлургической промышленности, в частности, гранулированного доменного шлака, который характеризуется достаточно высокой стабильностью химического состава и низким содержанием в нем оксидов железа (суммарно не более 0,8 масс. %).

Химическим анализом опытного шлака одного из металлургических предприятий Украины было установлено (табл. 1), что его основными ком-

понентами являются CaO и SiO_2, общее содержание которых составляет 84,5 масс. %. Эти оксиды наряду с основными хромофорами (оксидами хрома, никеля и ванадия) входят в составы известных керамических пигментов зеленой цветовой гаммы и вводятся в их шихты с помощью технически чистого или природного сырья.

Таблица 1

Химический состав пробы опытного доменного шлака, масс. %

Наименование материала	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3
Доменный гранулированный шлак	38,46	7,16	46,04	4,91	0,49	0,28	0,22	0,51	0,32	1,61

Фазовый состав исследуемого шлака, в соответствии с данными проведенного рентгенофазового анализа (рис. 1), представлен преимущественно стеклофазой (97 – 98 %), в которой имеется небольшое количество кристаллических образований в виде твердого раствора мелилита и гидросиликата кальция состава ксонотлита ($6CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}H_2O$) с характерными для них дифракционными максимумами при $d{\cdot}10^{-10}$=2,86; 2,45; 2,28 и $d{\cdot}10^{-10}$ = 3,22; 3,03; 1,98 м соответственно [5].

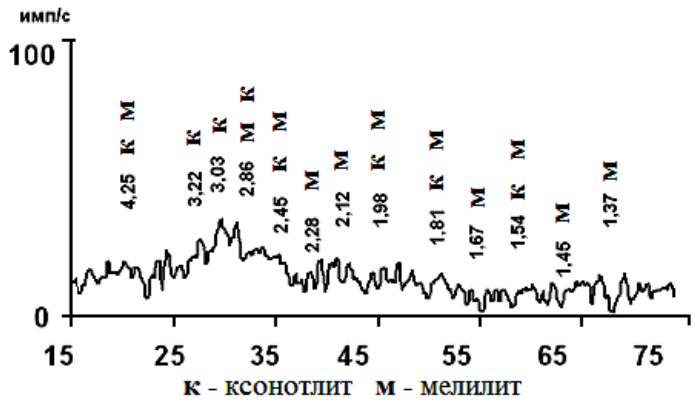


Рис. 1. Рентгенограмма опытной пробы доменного шлака

Указанный гидросиликат кальция, по-видимому, является продуктом гидратации шлаковых минералов и образуется в процессе мокрой грануляции расплава шлака, а также последующего длительного нахождения его в отвалах.

Наличие гидросиликата кальция в доменном шлаке подтверждается также данными дифференциально-термического анализа (рис. 2), в соответ-

ствии с которыми на термогравиметрической кривой отмечается потеря массы пробы в температурном интервале 480 – 780 °С около 3,29 %, вызванная его дегидратацией.

Размягчению стеклофазы доменного шлака соответствует эндотермический эффект при 660 °С, а его кристаллизации – интенсивный экзоэффект при температуре 860 °С.

Экзоэффект при 980 °С, сопровождающийся приростом массы пробы (кривые TG и DTG), вероятно, связан с окислением сульфидной серы, которая входит в структуру шлакового стекла.

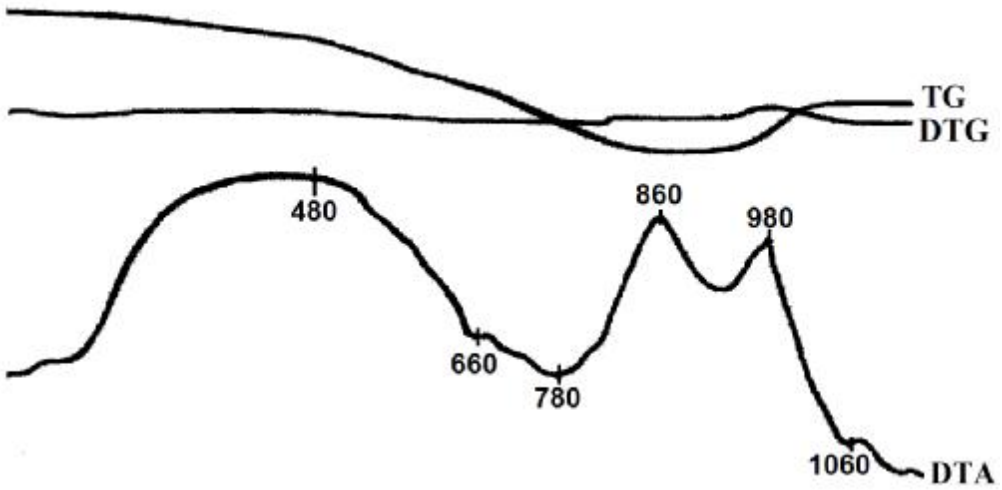


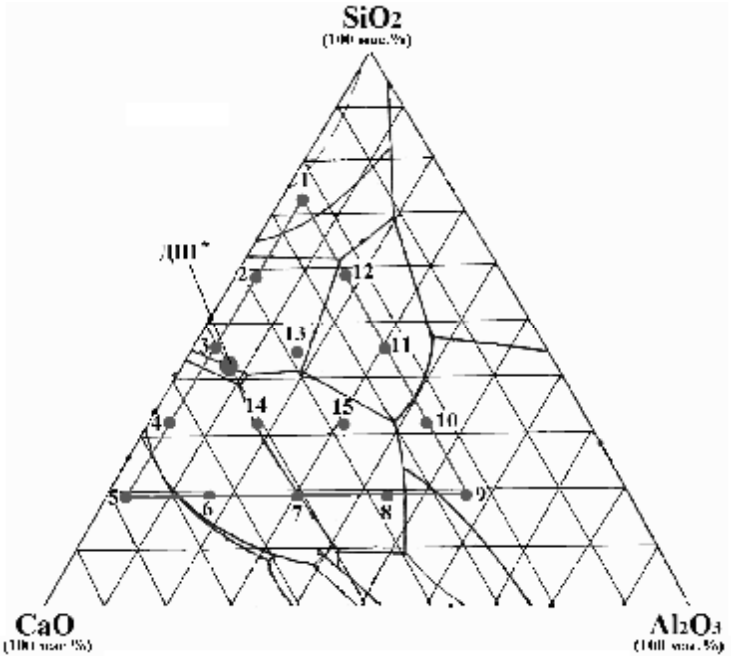
Рис. 2. Дифференциально-термический анализ пробы доменного шлака

Приведенные данные по исследованию доменного шлака позволяют рассматривать его как перспективный источник дешевого сырья для синтеза низкообжиговых керамических пигментов, в частности зеленой цветовой гаммы.

Литературные данные свидетельствуют и о том, что часто синтез керамических пигментов различной цветовой гаммы проводят с широким использованием оксидов кальция, алюминия и кремния, т.е. фактически на основе оксидной системы $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$, которая является базовой и для промышленных доменных шлаков. Ранее нами [6] были изучены закономерности изменения окраски хромсодержащих композиций в указанной системе, полученных с использованием технически чистых сырьевых материалов.

Было установлено, что на интенсивность зеленой окраски синтезируемых пигментов существенно влияют кислотно-основные свойства опытных композиций и температурно-временные условия их обжига.

С учетом отмеченного, возник интерес выявить особенности изменения окраски при обжиге хромсодержащих композиций, полученных с использованием доменного шлака в качестве базового сырья. При этом использовали симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента 4-го порядка. Область опытных составов в кальцийалюмосиликатной системе была ограничена концентрацией доменного шлака не менее 50 масс. % (с дополнительной подшихтовкой недостающих оксидов кварцевым песком, техническим глиноземом и мелом). Содержание базовых оксидов в опытных шихтах в целом варьировалось в пределах, мас.%: CaO 23,02 – 77,19; Al_2O_3 3,58 – 57,75 и SiO_2 19,23 – 73,40. Размещение составов экспериментальных точек в базовой трехкомпонентной системе представлено на рис. 3.



ДШ* – точка состава доменного шлака в пересчете на основные компоненты системы

Рис. 3. Расположение эксперментальных точек в исследуемой области системы $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$

Оксид хрома вводили в составы опытных шихт в небольшом количестве (2,5 масс. ч.) с целью более полного выявления эффективности и особенностей его окрашивающего действия. Обжиг исследуемых композиций проводили в лабораторной электропечи в интервале температур 1050 – 1150 °С с выдержкой в течение одного часа. Составы и характеристика синтезированных композиций приведены в табл. 2, а зависимость оптико-цветовых показателей от содержания основных оксидов в них – на рис. 4.

Таблица 2

Составы и характеристика исследуемых композиций, содержащих 2,5 масс. ч. оксида хрома

Номера по рис. 3	Характеристика шихт		Характеристика композиций, обожженных при различных температурах								
			1050 °С			1100 °С			1150 °С		
	λ, нм	КДО, %	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)
1	576	47,53	568	47,27	Светло-серый с зеленоватым оттенком	568	46,12	Светло-серый с насыщенным зеленоватым оттенком	550	42,39	Светлый зеленовато-серый
2	575	54,36	565	44,38	Светло-серый с зеленоватым оттенком	570	42,32	Светло-серый с зеленым оттенком	570	40,91	Светлый бежевато-серый с зеленым оттенком
3	565	59,15	505	33,01	Зеленый з салатовым оттенком	574	39,94	Зеленовато-салатовый	588	39,33	Светлый бежевато-коричневый
4	570	62,97	506	33,63	Серовато-зеленый	506	33,32	Зеленый с сероватым оттенком	530	23,64	Зеленый
5	576	66,58	510	42,01	Бледный серовато-зеленый	510	39,97	Бледный серовато-зеленый	551	37,03	Бледный серо-зеленый
6	571	62,74	505	36,78	Светлый серовато-зеленый	515	36,35	Светлый серовато-зеленый	569	33,26	Светлый серо-защитный
7	570	59,34	502	33,66	Серовато-зеленый	520	28,50	Зеленый с серо-салатовым оттенком	563	25,39	Салатово-защитный неоднородный
8	565	54,94	575	41,58	Салатовый с серым оттенком	582	51,27	Желтовато-салатовый с ероватым оттенком	586	52,34	Салатово-желтый с сероватым оттенком
9	563	46,06	589	55,03	Бежево-желтый с серым оттенком	590	60,33	Бежево-желтый	597	54,88	Розово-бежевый
10	570	46,85	592	52,74	Серовато-бежевый	596	57,66	Серовато-бежевый с розовым оттенком	611	50,34	Светлый бежево-розовый с сероватым оттенком
11	574	47,78	590	50,82	Светлый серо-бежевый с розовым оттенком	592	56,74	Светлый серо-бежевый с розовым оттенком	592	50,11	Светлый салатово-розовый
12	574	47,83	583	50,69	Светлый бежево-серый с зеленоватым оттенком	580	52,77	Светлый бежево-серый с зеленоватым оттенком	570	48,31	Светлый серо-салатовый
13	571	47,08	577	45,33	Светлый бежево-серый с салатовым оттенком	578	49,76	Светлый бежево-серый с салатовым оттенком	580	43,12	Светлый салатово-бежевый с серым оттенком
14	574	53,83	579	35,07	Салатово-защитный	582	40,49	Защитный	590	41,88	Коричневато-горчичный
15	577	47,56	586	49,35	Желто-бежевый	587	53,32	Желто-бежевый	594	48,90	Коричневато-бежевый с розовым оттенком

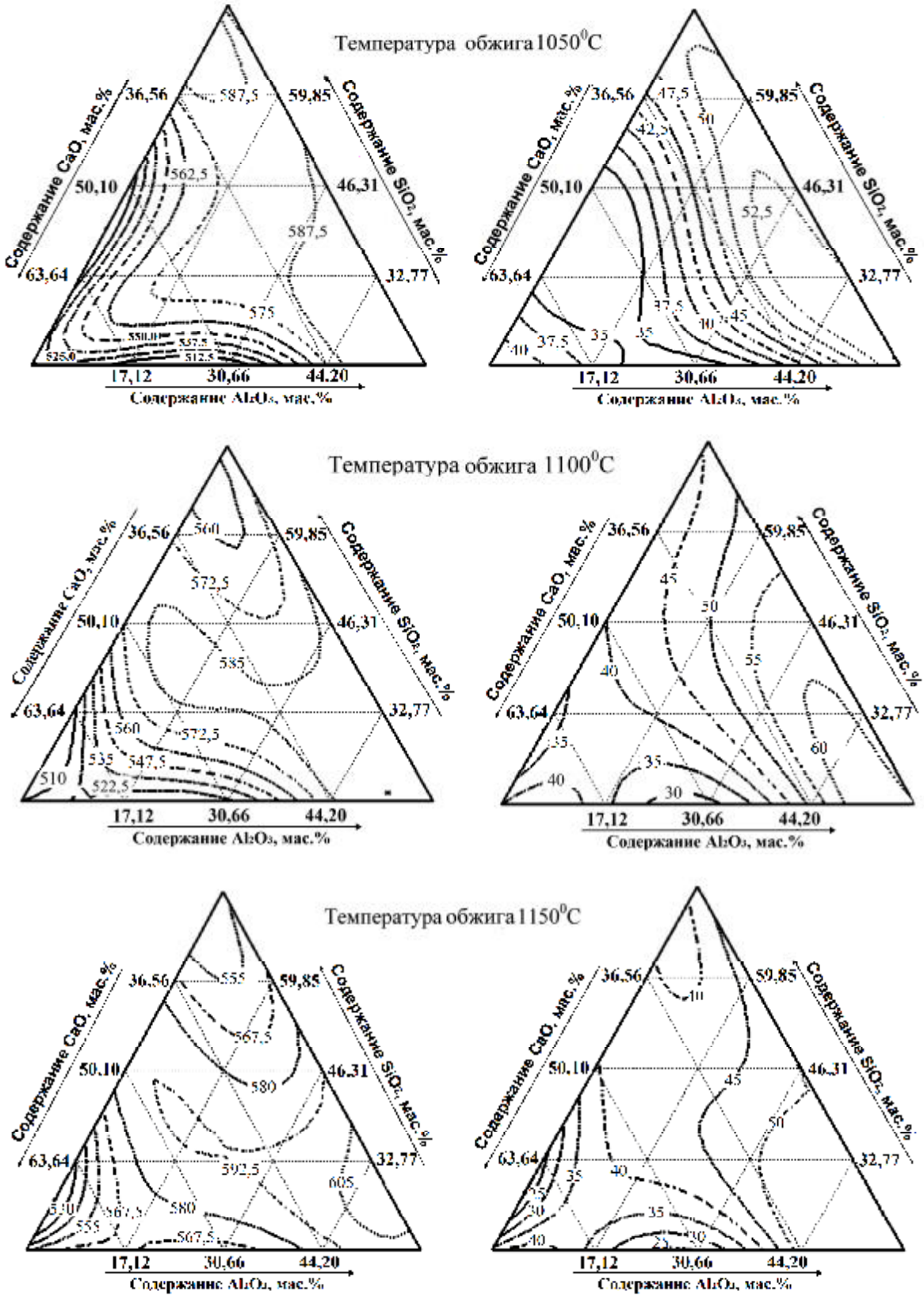


Рис. 4. Зависимость цветового тона (а) и КДО (б) исследуемых композиций от содержания базовых оксидов в их составе

Экспериментально установлено, что:

– в области системы, характеризущейся постоянной концентрацией Al_2O_3 (3,58 масс. %) с увеличением содержания оксида кальция в составе исследуемых шихт (1 – 5) имеет место образование зеленой окраски композиций, максимум интенсивности которой при температуре синтеза 1050 °С приходится на состав 3 (50,10 масс. % CaO), что подтверждается переходом значений доминирующей длины волны из желтой (568 – 565 нм) в более коротковолновую (зеленую) область спектра с λ = 505 нм и снижением коэффициента диффузного отражения (КДО) от 47,27 % (состав 1) до 33,01 % (состав 3). Дальнейший рост концентрации оксида кальция (до 77,19 мас.%) в указанной области системы приводит к формированию серовато-зеленого цвета (λ = 510 нм, КДО = 42,01 %). Повышение температуры обжига исследуемых шихт до 1100 и особенно 1150 °С вызывает смещение максимума интенсивности зеленой окраски в высококальциевую область системы (состав 4), которая характеризуется значениями λ и КДО соответственно 506 – 530 нм и 33,32 – 23,64 %;

– при обжиге композиций с постоянным содержанием кремнезема (19,23 масс. %), увеличение концентрации оксида алюминия в их составах, обуславливает постепенное изменение окраски синтезированных порошков от светлой серовато-зеленой до бежево-желтой и розово-бежевой. Максимум интенсивности зеленой окраски таких композиций, обожженных в интервале 1050 – 1100 °С, отмечается при концентрации Al_2O_3 30,66 масс. %, что подтверждается минимальным значеним доминирующей длины волны в пределах 502 – 520 нм и КДО 33,66 – 28,50 %. Повышение температуры обжига опытных шихт состава 7 до 1150 °С приводит к формированию неоднородной салатово-защитной окраски с λ = 563 нм и КДО 25,39 %;

– синтез композиций, в которых варьировалось содержания кремнезема и глинозема при постоянной концентрации оксида кальция, в температурном интервале 1050 – 1100 °С, вызывает формирование окраски от серовато-бежевой до бежево-серой при увеличении содержания SiO_2 в шихтах до 59,85 масс. % (составы 10 – 12). При этом происходит смещение значений цветового тона из оранжевой (592 – 596 нм) в желтую часть спектра (580 – 583 нм). Увеличение температуры синтеза пигментов до 1150 °С вызывает дальнейшее изменение их цвета от светлого бежево-розового до салатово-розового, что также подтверждается динамикой изменения оптико-цветовых показателей (рис. 4).

При одновременном варьировании трех оксидов в составе исследуемых композиций в многокальциевой области базовой системы (более 50,10 масс. % CaO) образуется защитная окраска, максимум интенсивности которой приходится на температуру 1100 °С (λ = 582 нм, КДО = 40,49 %).

В высококремнеземистой области системы имеет место светлый бежево-серый цвет синтезированных порошков (до температуры 1100 °С), который изменяется на салатово-бежевый (1150 °С). В этом случае наблюдается некоторое увеличение значений цветового тона от 577 – 578 до 580 нм при одновременном снижении КДО от 45,33 – 49,76 до 43,12 % (состав 13).

С увеличением температуры обжига композиции, отличающейся повышенным содержанием глинозема (свыше 30,67 масс. %), цвет порошков изменяется от желто-бежевого до коричневато-бежевого с розовым оттенком. Отмеченное сопровождается смещением длины волны из желтой (586 нм) в оранжевую (594 нм) область спектра и падением КДО до 48,90 % (рис. 5).

Из выше установленного следует, что для синтеза практических составов керамических пигментов зеленой цветовой гаммы с использованием в качестве основного компонента промышленного доменного шлака наиболее перспективными являются псевдобинарные кальцийсиликатная и кальцийалюминатная области изучаемой системы.

С учетом отмеченного в дальнейшем нами в композиционные шихты составов 4 и 8, которые отличались наиболее ярко выраженными зеленой и салатовой окрасками (табл. 2), была введена повышенная концентрация хромофора – оксида хрома – (40 масс. ч.). Обжиг таких шихт проводили при температурах 1150 и 1100 °С соответственно. Однако, полученные при этом пигменты отличались неоднородностью окраски (отмечено присутствие в порошках включений желтого цвета), что свидетельствует о частичном присутствии в их составе соединений и шестивалентного хрома.

По данным РФА фазовый состав пигмента 4 (рис. 5а) наряду с красящими соединениями (оксидом трехвалентного хрома и низкотемпературной формой хромитом кальция – β-$CaCr_2O_4$) также представлен твердым раствором мелилита, близким по составу к окерманиту ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) с характерными для него пиками при $d \cdot 10^{-10}$ = 3,09; 2,83; 2,47; 2,03 м. Мелилит является продуктом кристаллизации стеклофазы доменного шлака в процессе обжига пигмента. Кроме того, в синтезированном пигменте зафиксировано высокое содержание и высокоосновного силиката кальция ($3CaO \cdot SiO_2$), кото-

рый является следствием взаимодействия добавляемых подшихтовочных компонентов.

В пигменте состава 8 в роли основной цветонесущей фазы по данным рентгенофазового анализа (рис. 5б) выступает оксид трехвалентного хрома. Кроме того, фиксируется мелилит, а продуктами высокотемпературного взаимодействия подшихтовочных компонентов (мела и технического глинозема) в таком пигменте является и монокальциевый алюминат ($CaO \cdot Al_2O_3$) и диалюминат кальция ($CaO \cdot 2Al_2O_3$), для которых отмечаются характеристические максимумы на дифрактограмме при $d \cdot 10^{-10}$=3,70; 3,30; 2,96; 2,50 и $d \cdot 10^{-10}$=4,58; 3,56; 2,65; 2,16 соответственно.

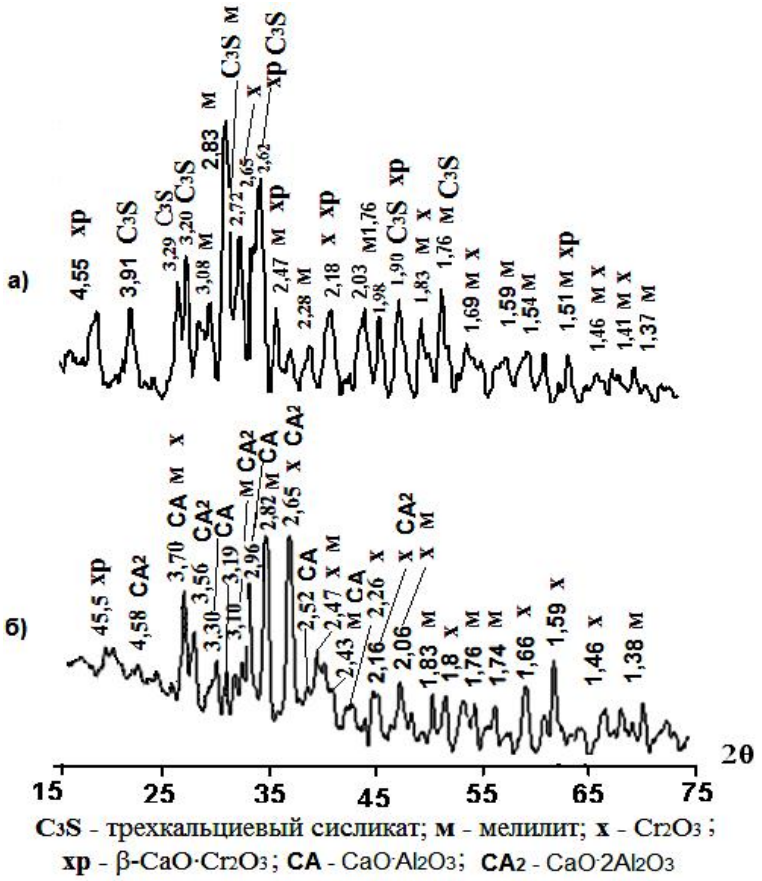


Рис. 5. Дифрактограмма опытного пигментов состава 4 (а) и 8 (б), содержащих по 40 масс. ч. Cr_2O_3

Алит и монокальциевый алюминат, проявляя вяжущие свойства, нарушают реологию водных глинистых шликеров (глазурных и эмалевых), что, в свою очередь, вызывает определенные технологические сложности при их нанесении на изделия, отрицательно влияя на качество стеклопокрытий и стабильность их окраски.

С учетом выше изложенного, для получения пигментов различной зеленой окраски в дальнейшем в качестве базового был выбран состав, (табл. 2, рис. 4), находящийся в высококремнеземистой области системы, содержание хромофора в котором составило 40 мас.ч. Обжиг таких композиций при температуре 1150 °С обеспечил получение керамического пигмента (содержащего 40 масс. ч. Cr_2O_3) насыщенной оливково-зеленой окраски, которой соответствуют значения доминирующей длины волны 567 нм, а чистоты цвета и КДО соответственно 18 и 20,71 %.

Рентгенофазовым анализом (рис. 6) установлено, что носителем окраски в синтезированном пигменте преимущественно выступает Cr_2O_3, для которого фиксируется высокая интенсивность основных дифракционных максимумов с $d \cdot 10^{-10}$ = 3,60; 2,65; 2,46 и 1,60 м. Кроме того, фазовый состав пигмента представлен остаточным β-кварцем и кристаллами-новообразованиями в виде диопсида ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) и волластонита ($\beta$-$CaO \cdot SiO_2$). Последние, на наш взгляд, являются продуктами высокотемпературного взаимодействия окерманита ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), который выкристаллизовуется из доменного шлака при обжиге пигмента, и свободного кремнезема, вводимого в его состав в качестве подшихтовочного материала.

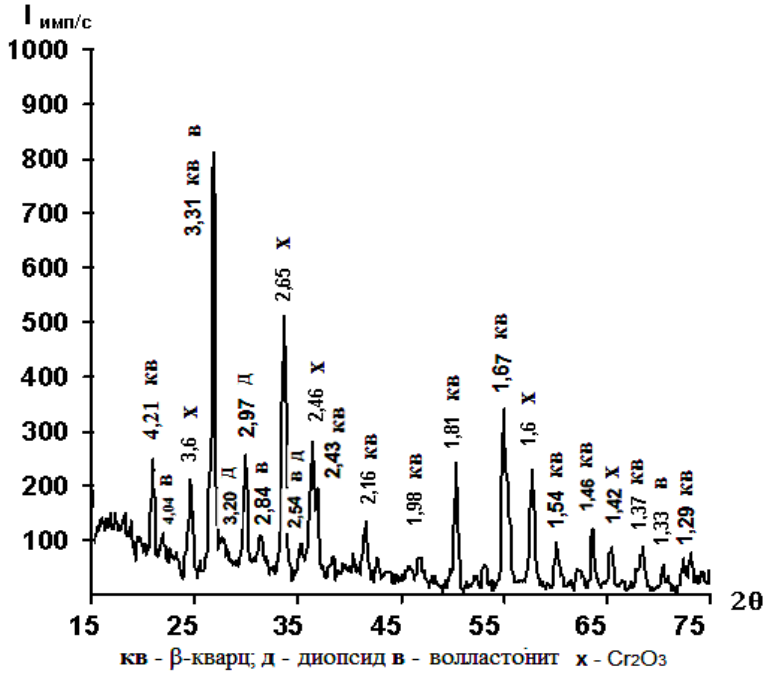


Рис. 6. Дифрактограмма опытного пигмента состава 1, содержащего 40 масс. ч. Cr_2O_3

Введение синтезированного оливково-зеленого пигмента на помол глазурной и эмалевой фритт (соответственно для керамических плиток и сталь-

ных изделий) в количестве 8 мас.ч. обеспечивает получение качественных стеклопокрытий насыщенного оливково-зеленого цвета со стабильными оптико-цветовыми характеристиками (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика пигментсодержащих стеклопокрытий

Тип покрытия	Окраска пигмента (визуальная оценка)	Количество пигмента в покрытии, масс. ч.	Температура обжига покрытий, °С	Окраска покрытий (визуальная оценка)	Оптико-цветовые показатели		
					λ, нм	КДО, %	Р, %
Глазурное	оливково-зеленая	8	1100	насыщенная оливково-зеленая	570	12,15	18
Эмалевое			800 – 860		566	21,05	25

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена область составов в кальцийалюмосиликатной системе, которая является перспективной для синтеза при пониженных температурах (1100 – 1150 °С) керамических пигментов зеленой цветовой гаммы, содержащей в качестве базового сырья промышленный доменный шлак, а также синтезирован практический состав пигмента оливково-зеленого цвета, обеспечивающий стабильные оптико-цветовые показатели стеклопокрытий (глазурных и эмалевых).

Список литературы: **1**. *Пищ И.В.* Керамические пигменты / *И.В. Пищ, Г.Н Масленникова*. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 132 с. **2**. *Мартынов М.А.* Технология производства керамических красок / *М.А. Мартынов, В.А. Визир*. – К.: Гостехиздат, 1956. – 180 с. **3.** Производство керамических пигментов с использованием техногенных отходов: сб. докладов V Международной конференции студентов и аспирантов [«Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»], Донецк. – 2006. – С. 66 – 67. **4.** *Астрелін І.М.* Синтез неорганічних пігментів з використанням шламових відпадків гальванічних виробництв / *І.М. Астрелін, О.В. Іванюк, В.І. Супрунчук* // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 48 – 51. **5**. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p. **6.** *Білий Я.І.* Дослідження особливостей зміни забарвлення хромвмісних композицій системи $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$, як базової при синтезі пігментів / [*Я.І. Білий, О.В. Зайчук, О.В. Шовкопляс, В.О. Глуховська*] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 172 – 176.

Поступила в редколлегию 22.03.10