

УДК 666.291.3

**ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

М.Б. Седелникова, Н.В. Лисеенко, В.В. Горбатенко

Томский политехнический университет  
E-mail: smb@mail.tpu.ru**Седелникова Мария  
Борисовна**, канд. техн. наук,  
доцент кафедры технологии  
силикатов и наноматериалов  
Института физики высоких  
технологий ТПУ.

E-mail: smb@tpu.ru

Область научных интересов:  
закономерности синтеза  
керамических пигментов с  
использованием природного  
минерального сырья и  
промышленных отходов.**Лисеенко Наталья  
Владимировна**, аспирант  
кафедры технологии силикатов  
и наноматериалов Института  
физики высоких технологий  
ТПУ.

E-mail: nvliseenko@mail.ru

Область научных интересов:  
получение керамических  
пигментов с использованием  
природного и техногенного  
минерального сырья.**Горбатенко Виктория  
Валерьевна**, доцент кафедры  
общей и неорганической химии  
Института физики высоких  
технологий ТПУ.

E-mail: vikval@mail.ru

Область научных интересов:  
керамические материалы,  
твердофазные реакции.

Получены керамические пигменты с использованием техногенного кремнезёмсодержащего отхода – ванадиевого катализатора. В составе пигментов наряду с преобладающей фазой муллита идентифицируется корунд. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что оксиды хрома и железа встраиваются в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяются в свободном виде. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Разработанные пигменты выдерживают температуру обжига 1200 °С, их можно рекомендовать для получения керамических красок, цветных глазурей, для окрашивания строительных материалов.

**Ключевые слова:**

Ванадиевый катализатор, хромофор, ионный радиус, кристаллическая структура.

**Key words:**

Vanadic catalyst, chromophore, ion radius, crystal structure.

**Введение**

В настоящее время для строительной индустрии требуются декоративные строительные материалы, при производстве которых используются керамические пигменты, краски, декоративные глазури. Обычно для получения пигментов и красок используют высокосортное дорогостоящее сырьё. Для массового строительства необходимы недорогие, доступные пигменты на основе нетрадиционного сырья – природных минералов и техногенных отходов.

На территориях предприятий металлургической, машиностроительной и химической промышленности страны складываются тысячи тонн твёрдых отходов, которые во многих случаях могут рассматриваться как техногенное сырьё для других технологий, в том числе для производства пигментов и декоративных строительных материалов. Актуальной проблемой становится комплексное использование сырьевых материалов, создание безотходных производств.

Есть ряд работ, посвященных данной проблеме. Так, например, синтезированы керамические пигменты, представляющие собой микрогранулы отходов, образующихся в процессе шлифовки оптических стёкол [1], поверхность которых покрыта двумя слоями – кремнезёмом и кристаллами  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Пигменты можно использовать для изготовления эмалей по стеклу, металлу и фарфору. Получены пигменты с использованием сфенового, апатитового и нефелинового концентратов [2]. В работе [3] для синтеза керамических пигментов использовали отработанные катализаторы ГИАП-10 и ГИАП-16,

содержащие соответственно соединения цинка и никеля. Синтезированы керамические пигменты с использованием техногенных отходов: отработанного ванадиевого катализатора, отработанного каталитического комплекса Циглера-Натта [4].

При выборе сырьевых материалов для производства керамических пигментов необходимо руководствоваться определёнными требованиями: постоянство химического состава, чистота (отсутствие окрашивающих примесей), способность образовывать устойчивые кристаллические структуры, наличие элементов-хромофоров.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран отработанный ванадиевый катализатор (включающий оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ).

В работе [4] с использованием отработанного ванадиевого катализатора получены керамические пигменты со структурой калиевого полевого шпата. Однако недостатком данных пигментов является невысокая температура синтеза 800...950 °С и, следовательно, ограниченная область использования – в надглазурных керамических красках и для окрашивания легкоплавких глазурей.

В данной работе исследована возможность получения жаростойких керамических пигментов муллитового состава с использованием отработанного ванадиевого катализатора, учитывая содержание кристаллообразующих оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ванадиевый катализатор применяется при получении серной кислоты контактным методом. В работе использовали отработанный ванадиевый катализатор Кемеровского ОАО «Азот», химический состав которого представлен в табл. 1.

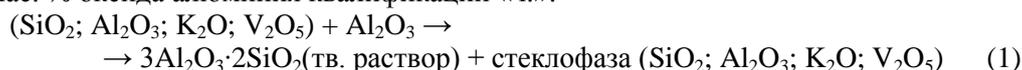
**Таблица 1.** Химический состав исходного сырья

Сырьё	Содержание оксидов, мас. %				$\Delta m_{\text{прк}}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	
Отработанный ванадиевый катализатор	64,90	5,20	6,20	9,10	14,60

Катализатор содержит как структурообразующие оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  так и цветонесущий оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ , который входит в состав многих пигментов. При дополнительной подшихтовке ванадиевого катализатора оксидом алюминия можно получить структуру муллита.

Кристаллическая структура муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) сходна со структурой силлиманита, несмотря на некоторое различие их составов. Характерной особенностью структуры муллита является наличие двух типов ионов  $\text{Al}^{3+}$ : половина их входит в решётку с координационным числом 6, другая половина – с координационным числом 4 [5]. Пигменты со структурой муллита широко распространены и хорошо изучены. Их синтезируют из чистых оксидов при температурах 1300...1350 °С [6].

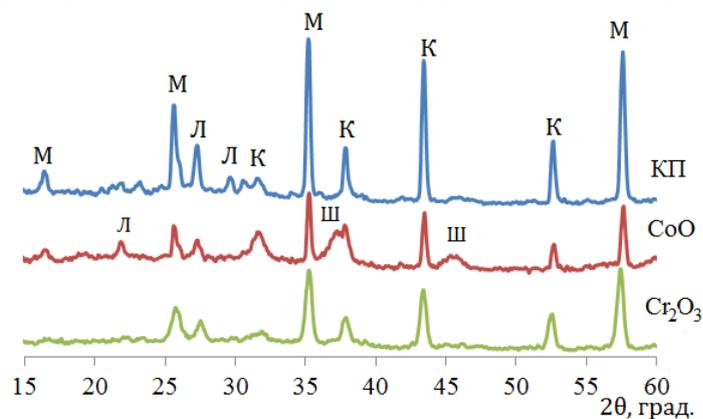
Для получения стехиометрического состава муллита по реакции (1) смешивали тонкомолотые сырьевые материалы – 33,62 мас. % отработанного ванадиевого катализатора и 51,06 мас. % оксида алюминия квалификации «ч.»:



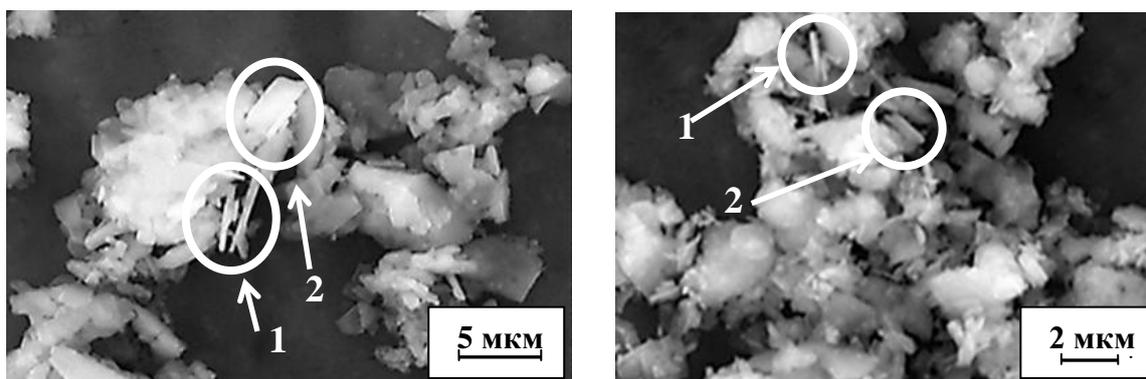
В качестве хромофоров использовали соединения элементов 3-d подгруппы:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . В табл. 2 представлен компонентный состав пигментов. Полученные смеси обжигали при температурах 1100...1200 °С.

## Результаты

Установлено, что в результате обжига пробы без хромофоров при температуре 1100 °С получена полифазная структура, состоящая из муллита ( $d = 0,540; 0,348; 0,255$  нм) и корунда ( $d = 0,282; 0,208; 0,173$  нм), в небольшом количестве идентифицируется лейцит ( $d = 0,326; 0,2827$  нм), рис. 1. Данные электронной микроскопии подтверждают образование муллита и корунда (рис. 2): для муллита характерны игольчатые кристаллы, форма кристаллов корунда – пластинчатая.



**Рис. 1.** Рентгенограммы контрольной пробы и пигментов муллитового состава ( $T_{\text{обж}} = 1100$  °С): М – муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), К – корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Л – лейцит ( $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ), Ш – шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов муллитового состава: а) контрольной пробы, б) хромосодержащего пигмента; 1) муллит, 2) корунд ( $T_{\text{обж}} = 1100$  °С)

**Таблица 2.** Компонентный состав пигментов муллитового состава

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %					
	Катал-р	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoO}$	$\text{NiO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
КП	42,03	57,97	–	–	–	–
ОМ1	37,7	57,3	5	–	–	–
ОМ2	35,7	54,3	10	–	–	–
ОМ3	33,7	51,3	15	–	–	–
ОМ4	37,7	57,3	–	5	–	–
ОМ5	35,7	54,3	–	10	–	–
ОМ6	33,7	51,3	–	15	–	–
ОМ7	37,7	57,3	–	–	5	–
ОМ8	35,7	54,3	–	–	10	–
ОМ9	37,7	57,3	–	–	–	5
ОМ10	35,7	54,3	–	–	–	10

КП – контрольная проба без хромофоров

С повышением температуры обжига пигментов до 1200 °С наблюдается некоторая аморфизация их структуры, связанная с высоким содержанием в составе ванадиевого катализатора легкоплавкого оксида K<sub>2</sub>O (9,1 мас. %).

Рентгенограммы пигментов показывают, что при повышении содержания хромофоров в пигментах происходит снижение интенсивности дифракционных рефлексов (рис. 2). Это связано с нарушением симметрии и искажением кристаллической решётки при встраивании ионов-хромофоров в структуру и образовании твёрдых растворов. Предполагается, что процесс изоморфного вхождения ионов-хромофоров в муллитовую структуру идёт в позициях алюминия Al<sup>3+</sup> ( $r_{Al^{3+}} = 0,053$  нм). Исходя из близости ионных радиусов и равенства зарядов, данный процесс активнее идёт при участии Cr<sup>3+</sup> ( $r_{Cr^{3+}} = 0,063$  нм) и Fe<sup>3+</sup> ( $r_{Fe^{3+}} = 0,064$  нм), чем Co<sup>2+</sup> ( $r_{Co^{2+}} = 0,072$  нм) и Ni<sup>2+</sup> ( $r_{Ni^{2+}} = 0,069$  нм). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что оксиды хрома и железа встраиваются в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяется в свободном виде. По данным авторов [7] максимальное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в муллите составляет 10...12 мас. % при температуре 1450 °С. Кроме того, есть сведения, что максимальная растворимость Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в муллите при температуре 1600 °С составляет 12 мас. %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10 мас. % [8].

В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $d = 0,242; 0,200$  нм), в результате чего пигменты окрашены в ярко-синие тона. В результате визуального осмотра синтезированных пигментов установили, что оттенки кобальтсодержащих пигментов меняются от голубых до синих в зависимости от концентрации ионов CoO (табл. 3). Оксид никеля NiO придаёт пигментам бирюзовый цвет, оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – красно-коричневый. Окраска хромсодержащих пигментов меняется от коричневато-розовой (5 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до тёмно-оливковой (10 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Это зависит от величины поляризации и от расстояния между ионом хрома и окружающими ионами. Чем больше расстояние между Cr<sup>3+</sup> и O<sup>2-</sup>, тем слабее связи, тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра, а значит пигменты окрашены в зелёные тона.

Пигменты муллитового состава опробовали в качестве надглазурных красок (табл. 3). Получены голубые, бирюзовые, красные, коричневые краски. При надглазурном покрытии цвет пигментов не изменился.

**Таблица 3.** Цвет пигментов и некоторых надглазурных красок

№ пигмента	Цвет надглазурных красок		
	$T_{обж} = 1100$ °С	$T_{обж} = 1200$ °С	$T_{обж} = 850$ °С
OM1 (Co <sup>2+</sup> )	голубой	зеленовато-синий	голубой
OM3 (Co <sup>2+</sup> )	синий	синий	синий
OM4 (Ni <sup>2+</sup> )	светло-зелёный	светло-оливковый	светло-зелёный
OM6 (Ni <sup>2+</sup> )	бирюзовый	бирюзовый (темнее)	бирюзовый
OM8 (Cr <sup>3+</sup> )	тёмно-оливковый	тёмно-оливковый	коричневато-красный
OM9 (Fe <sup>3+</sup> )	светло-коричневый	красновато-коричневый	коричневый
OM10(Fe <sup>3+</sup> )	коричневый	красновато-коричневый	коричневый

Для определения цветовых характеристик (табл. 4) на спектрофотометре Cary 100 Scan были сняты спектральные кривые отражения, представленные на рис. 3. Наиболее яркими оттенками характеризуются кобальтовые пигменты – чистота тона 30 %.

**Таблица 4.** Цветовые характеристики керамических пигментов ( $T_{обж} = 1200$  °С)

№ пигмента	Координаты цветности			Длина волны, $\lambda$ , нм	Чистота тона, P, %
	x	y	z		
OM3 (Co <sup>2+</sup> )	0,21	0,21	0,58	476	30
OM6 (Ni <sup>2+</sup> )	0,29	0,34	0,36	493	17
OM8 (Cr <sup>3+</sup> )	0,33	0,35	0,33	540	10
OM10 (Fe <sup>3+</sup> )	0,35	0,35	0,30	580	12

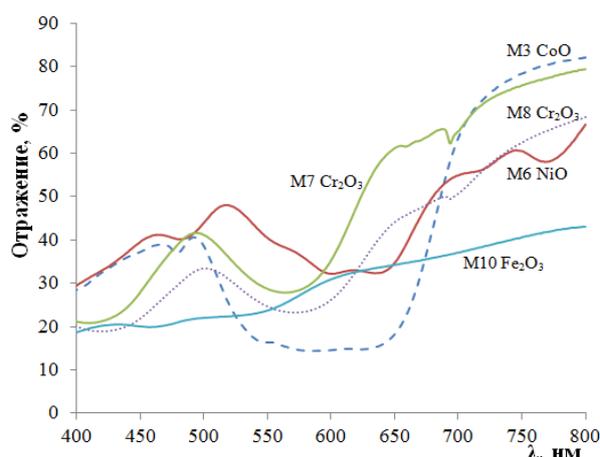


Рис. 3. Спектральные кривые отражения образцов ( $T_{\text{обж}} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

### Выводы

Получены керамические пигменты с использованием техногенного кремнезёмсодержащего отхода – ванадиевого катализатора. В составе пигментов наряду с преобладающей фазой муллита идентифицируется корунд.

Установлено, что оксиды хрома и железа встраиваются в структуру вплоть до концентрации 10 мас. % и не выделяется в свободном виде, в кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Кобальтовые пигменты характеризуются наиболее яркими оттенками с чистотой тона 30 %.

Разработанные пигменты выдерживают температуру обжига до 1200 °C, их можно рекомендовать для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей, для окрашивания строительных материалов. Благодаря использованию доступного недорогого сырья многие керамические заводы смогут наладить выпуск декоративной строительной керамики.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Жигалова О.Л., Зонов Ю.Г. Использование промышленных отходов при получении керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2006. – № 12. – С. 26–28.
2. Герасимова Л.Г., Лазарева И.В., Алексеев А.И., Галтнурова Л.А. Пигменты и наполнители из техногенных отходов // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 32–34.
3. Саркисов П.Д. Использование отходов химической промышленности при производстве шлакоситалла и стеклокристаллических материалов. – М.: Всес. НИИ экономики строительных материалов. – Сер.11. Стекольная промышленность. – 1985. – Вып. 4. – С. 12–14.
4. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Горбатенко В.В., Кауцман Е.Я. Керамические пигменты для строительной керамики // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 3–7.
5. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
6. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.
7. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. – Л.: Наука, 1972. – С. 448.
8. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

Поступила 23.11.2011 г.