

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Управління освіти Шосткинської міської ради
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

ОСВІТА, НАУКА ТА ВИРОБНИЦТВО: РОЗВИТОК І ПЕРСПЕКТИВИ

МАТЕРІАЛИ

І Всеукраїнської науково-методичної конференції,

присвяченої

*15-й річниці заснування Шосткинського інституту
Сумського державного університету*

(Шостка, 21 квітня 2016 року)



**Суми
Сумський державний університет**

УДК 6.61.632:658.691.43

ЩОДО ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ КОЛЬОРУ В СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ШПІНЕЛЬНИХ СТРУКТУРАХ

О.В. Іванюк

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056. г.Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус № 4

olenaiwanyuk@ukr.net

На цей час виробництво суттєвої частки термотривких фарб ґрунтується, як правило, на неорганічних жаростійких пігментах, отриманих при спіканні оксидів металів або їх солей за реакціями шпінелеутворення у твердих фазах. Найбільшу групу елементів, сполуки яких використовуються як вихідна сировина для синтезу пігментів для високотемпературних барвників, утворюють елементи перехідних груп. Своїми пігментними якостями вони зобов'язані специфічному заповненню електронних *d*-оболонкок зовнішнього шару.

Часткове заповнення *d*-оболонкок знижує енергію обміну електронами між підрівнями, а також обумовлює утворення сполук з різним ступенем окиснення, тобто пігменти - це молекулярні або молекулярно-кристалічні композиції, до складу яких входять йони елементів з незаповненими електронними *d*-рівнями, перехід електронів на які може ініціюватись квантами світла у видимій частині спектру.

При синтезі стійких неорганічних пігментів використовують різні оксидні системи. Неорганічні пігменти синьо-зеленого кольору, до складу яких входять гальванічні шлами, синтезуються у оксидній системі $Cr_2O_3 - Co_2O_3 - ZnO - Al_2O_3$.

Синьо-зелений колір різних відтінків синтезованих пігментів формується під впливом багатьох факторів. Основними з цих факторів є: склад утвореної шпінелі, співвідношення металів-хромофорів в кристалічній ґратці шпінелей за рахунок утворення твердих розчинів, розподілення катіонів металів-хромофорів між тетра- та октаедричними комірками оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі. Особливо цінними, з точки зору регулювання кольору синтезованих пігментів, є експериментально встановлена спроможність утворення для шпінелей безперервного ряду твердих розчинів [1].

Це пояснюється тим, що основне пакування атомів Оксигену в кристалічній ґратці шпінелей мало змінюється в залежності від металічних катіонів, які займають тетраедричні та октаедричні порожнини оксигенного каркасу. В результаті, окрім нормальних шпінелей, можуть утворюватися змішані (обернені) шпінелі, які формують перехідний колір – відтінки пігментів.

Формування кольору синьо-зелених пігментів може також залежати від катіонного розподілення (розупорядкування) в структурі шпінелі, яке може регулюватись температурою синтезу. Катіони металів володіють вираженою перевагою до певного координаційного оточення в оксигенному каркасі, тому при розупорядкуванні структури утворених шпінелей катіони стоять в більш характерних для них позиціях. Так, катіони трьохвалентних металів А – Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} мають перевагу до октаедричних позицій оксигенного каркасу, двохвалентні катіони В – Zn^{2+} до тетраедричних позицій [2].

Для визначення умов формування кольору пігментів, що синтезовані з еквівалентною заміною оксидів у складі шихт на гальваношлами локального очищення стічних вод гальванічних виробництв проведено термогравіметричний аналіз утворення сполук-хромофорів шпінельного типу, які являють собою основу кольору в пігментах.

При синтезі неорганічних пігментів на основі гальваношламів, що являють собою співосажені гідроксиди, можуть утворюватися обернені, нормальні і змішані структури в шпінельних системах: $Co[Cr]_2O_4$, $Co[Cr,Zn]_2O_4$, які придатні для виробництва синьо-зелених пігментів та барвників різних відтінків та інтенсивності.

Найбільш реакційноспроможною є кобальт-хромовою гідроксидна система. Так, на дифрактограмі обпаленої при 1100 K шихти цієї системи присутній основний набір рефлексів ($d = 2.8, 2.52, 2.05, 1.69, 1.58, 1.44$), які ідентифікують кобальт-хромову шпінель, синьо-зеленого кольору що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії [3]. Ці рефлекси мають на дифрактограмах інтенсивність та співвідношення I/I_0 , близьке до стандартних зразків шпінелей. Але відсутність рефлексів ($d = 2.385, 2.345, 2.034, 1.744, 1.603, 1.515, 1.409, 1.102$) свідчить, що формування кристалічної ґратки шпінелі при цій температурі ще не завершено, тобто температура 1100 K недостатня для формування структури шпінелі, яка відповідає за колористичні характеристики пігментів синьо-зеленої гами.

Пробні пігменти, які отримали із подвійних гідроксидних систем та обпалених при температурі 1273 K, характеризуються подальшим розвитком процесу шпінелеутворення. На це вказує поява нових рефлексів, які ідентифікують шпінелі. Причому набір основних рефлексів та їх інтенсивностей близькі до стандартних шпінелей.

При температурі обпалу 1623 K спостерігається завершення процесу утворення шпінелей, синтезованих на основі гідроксидів, на що вказує майже повний набір дифракційних рефлексів відповідної інтенсивності, які відповідають значенням довідкових даних стандартних шпінелей. На завершення шпінелеутворення вказує закономірна зміна параметру кристалічної ґратки змішаної шпінелі a при збільшенні концентрації однієї із шпінелей у твердому розчині, що наведено в таблиці, який розраховано на основі експериментальних дифрактограм за методом ізоморфних структур для речовин з кубічною ґраткою [4].

Таблиця 1 - Значення міжплощинних дифракційних рефлексів при синтезі синьо-зелених пігментів на основі кобальт-цинк-хромової шпінелі $(Co, Zn)[Cr]_2O_4$

Індекси площин ґратки	Концентрація $Co[Cr]_2O_4$, мол. частка											
	0		0.2		0.4		0.6		0.8		1	
hkl	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %
111	4.807	14	4.8096	12	4.812	12	4.8148	10	4.8195	10	4.82	14
220	2.947	35	2.947	35	2.947	35	2.947	35	2.973	35	2.947	35
100	2.511	100	2.511	100	2.511	100	2.5115	100	2.5119	100	2.512	100
400	2.083	25	2.0832	20	2.0834	22	2.0836	20	2.0839	20	2.084	22
511	1.6025	35	1.6025	32	1.0602	35	1.6027	35	1.6027	34	1.6027	35
440	1.4719	45	1.4719	40	1.4720	39	1.4721	40	1.4721	38	1.4721	37
533	1.2701	10	1.2701	11	1.2702	10	1.2702	9	1.2702	9	1.2702	10
622	1.2558	5	1.2757	6	1.2757	6	1.2557	5	1.2556	5	1.2556	5
731	1.0840	14	1.0843	12	1.0843	13	1.0844	15	1.0844	14	1.0844	15
$a, \text{Å}$	8.328		8.328		8.326		8.327		8.334		8.330	

При аналізі значень параметру a наведених в таблиці, що при температурі синтезу 1623 K витікає, що при температурі 1623 K для кобальт-цинк-хромової шпінелі спостерігається відхилення від аддитивності, вірогідно пов'язане з розупорядкуванням катіонів A та B в порожнинах оксигенного каркасу при утворенні частково оберненої шпінелі. типу $Co_{1-n-y}Zn_{n-y}Cr_{x+y}[Co_xZn_yCr_{2-x-y}]O_4$.

Синьо-зелені пігменти з використанням гальванічних шламів синтезовано у лабораторних та напівпромислових умовах при температурах 1623 К. При складанні матриці планування складів пігментів було передбачено як повну, так і часткову заміну Cr_2O_3 . Для пошуку області стабільності кольору пігменту попередньо підготовлені шлами дошихтовували не тільки оксидами алюмінію, цинку, але й додатковою, в порівнянні зі шламом, кількістю кобальт(III)оксиду.

Шихти пігментів обпалювали протягом 14÷15 годин у відповідності з кривою набору температури зі швидкістю 2 К/хв до 900 К та подальшим набором 4 К/хв до 1623 К. Для обпалу пігментів з високим вмістом оксиду хрому(III) використовували слабководне середовище.

Методом пробних синтезів виявлено оптимальні за критерієм кольору склади синьо-зелених пігментів, представлених в табл.2, якої видно, що з використанням гальванічних шламів при шихтуванні синьо-зелених складів досягається майже 100 % економія дорогого та дефіцитного хрому(III)оксиду, а також 50 % економія кобальту(III) оксиду.

Таблиця 2 – Склад та характеристики оптимальних синьо-зелених пігментів

Індекс пігменту	Співвідношен. Cr:Fe	Компоненти шихти, мас %					Характеристики пігменту		
		ГШ	Cr_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MgO	Колір	Колористичні властивості декору	
								фарфор	фаянс
Промисловий	2.54	Co_2O_3 -33	13,0	20,0	30,0	H_3BO_4 - 4,0	Темносиній	Синій	Синій
C1-13	2.05	32,8	Co_2O_3 -8,0	Al_2O_3 -20,0	38,2	1,0	Синій	Синій темний	Синій
C2-8	1.79	17,2	Co_2O_3 -5,8	Al_2O_3 -13,8	63,2	-	Бірюзовий з блакитним	Синьо-зелений	Темний синьо-зелений

Проведені дослідження показали, що гальваношлами є перспективною сировиною для промислового використання їх у синтезі неорганічних пігментів з високою фарбною спроможністю. При цьому досягається значна економія дефіцитних в умовах України оксидів кольорових металів з одночасним покращенням екології довкілля за рахунок використання шламових відходів гальванічних виробництв.

Література

1. Іванюк О.В. Розробка теоретичних та технологічних основ синтезу неорганічних пігментів з використанням як базової сировини гальванічних шламів: Автореф. дис. ...канд. тех. наук.-Київ: НТУУ "КПІ", 2001
2. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. -М.: Изд-во МГУ, 1991.-168с
3. Іванюк Е.В., Астрелин И.М., Супрунчук В.И., Обушенко Т.И. О процессах синтеза пигментов из соосажденных гидроксидов: Тез.докл. междунар. науч.-техн. конф.:Техника и технология защиты окружающей среды. – 5-7 декабря 2006, г.Минск
4. Шестаков Я. Теория термического анализа. -М.: Мир, 1987.-447с.