

УДК 648.18

**ABOUT THE POSSIBILITY OF USING THE RED SLUDGE IN THE  
SYNTHESIS OF INORGANIC PIGMENTS COFFEE-BROWN COLOUR  
ЩОДО МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ПРИ СИНТЕЗІ  
НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ КАВОВО-КОРИЧНЕВОЇ ГАМИ КОЛЬОРІВ**

Ivanyuk E.V. / Іванюк О.В.

c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.

ORCID: 0000-0003-4112-837X

Suprunchuk V.I. / Супрунчук В.І.

c.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.

ORCID: 0000-0002-1148-6451

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

03056, Kyiv, Prosp. Peremohy, 37, building 4

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,

м. Київ, просп. Перемоги 37, корпус 4

**Анотація.** В роботі досліджено умови утворення сполук-хромофорів при використанні червоного шламу, відходу виробництва глинозему. Показано, що в присутності  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  знижується температура синтезу, що видно на дериватограмах вже при 1273 K та при високотемпературному обпалі утворюється змішані цинк-ферум-хромова та ферум-хром-алюмінієва шпінелі, що формують коричневий колір пігменту. За присутності  $\text{TiO}_2$  формується шпінелеподібні структури типу  $\text{TiO}_2\text{-[Fe,Ti]O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , що обумовлює утворення кавово-коричневих відтінків пігментів.

**Ключові слова:** червоний шлам, неорганічні пігменти, сполуки-хромофори, змішані шпінелі, високотемпературний синтез, пробні синтези, дифрактограми.

**Abstract.** It is investigated the conditions for the formation of chromophore compounds when using red sludge, a waste product of alumina production. It is shown that in the presence of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}$ , the synthesis temperature decreases, which can be seen on the derivatograms already at 1273 K, and upon high-temperature firing, mixed zinc-ferrum-chromium and ferrum-chromium-aluminum spinels are formed, which form the brown color of the pigment. In the presence of  $\text{TiO}_2$ , spinel-like structures of the  $\text{TiO}_2\text{-[Fe,Ti]O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  type are formed, which determines the formation of coffee-brown shades of pigments.

**Key words:** red sludge, inorganic pigments, chromophore compounds, mixed spinels, high temperature synthesis, test syntheses, diffraction patterns.

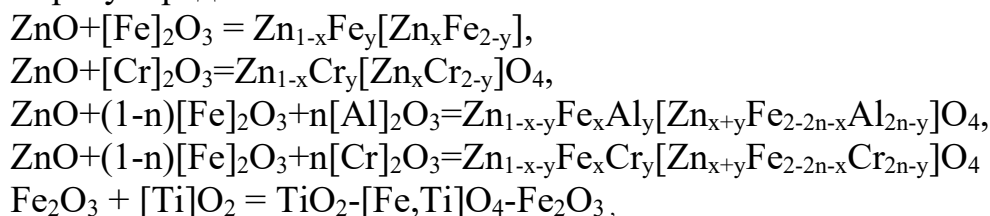
У продукуванні неорганічних пігментів, які можуть бути придатні для виготовлення високо-температурних барвників для декорування виробів та тонування водоемульсійних фарб різних кольорів, у більшості випадків використовують сполуки металів-хромофорів: заліза, хрому, кобальту, нікелю, ванадію та ін., а також шпінелеутворювачі: оксиди алюмінію, цинку, кальцію, барію. Пігменти каво-коричневої кольорової гами синтезують в оксидній системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  [1].

Аналіз хімічного складу червоного шламу (ЧШ), відходу виробництва  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показав, що його можна віднести до групи високозалізистих шламових відходів з доволі високою часткою  $\text{TiO}_2$ , який містить, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 55;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -18;  $\text{TiO}_2$ -6;  $\text{SiO}_2$ -8;  $\text{Na}_2\text{O}$ -4;  $\text{CaO}$ -5; в.п.п.- 4.

Така кількість оксидів заліза(III) та алюмінію в ЧШ достатня для утворення шпінелідів-хромофорів на основі сполук заліза(III) та шпінелідів-модифікаторів

на основі сполук кремнію та натрію доводить доцільність проведення досліджень щодо повної заміни реактивних оксидів заліза та алюмінію в шихтах неорганічних пігментів на шлам. Виходячи із шихтового складу промислових пігментів [2] відсутність оксиду хрому (III) в шламі, необхідного для утворення  $Zn[Fe,Cr]_2O_4$  - цинк-залізо-хромової та  $Zn[Al,Cr]_2O_4$  - цинк-алюмо-хромової забарвлюючих шпінелей можна компенсувати за рахунок оксиду хрому(III) для утворення стійкого кольору. Присутній у шламі оксид титану(IV) спричиняє утворення шпінелеподібного  $TiO_2-[Fe,Ti]O_4-Fe_2O_3$  для формування градієнту коричневого та утворення стійкого кавового забарвлення синтезованого пігменту [3]. Оксиди  $SiO_2$  та  $Na_2O$ , що складають 12% вмісту шламу та є модифікаторами-плавнями. Вони збільшують швидкість синтезу шпінелей, причому при більш низькій температурі, що зменшує енергозатрати при виробництві пігментів [1].

Процес шпінелеутворення відбувається за топомічними реакціями утворення розупорядкованих змішаних шпінелей:



які дозволяють провести термодинамічний аналіз процесу утворення змішаних шпінелей з різноіменними іонами тривалентних металів та передбачити розподілення іонів-компонентів шламу між тетра- та октаедричними порожнинами оксигенного каркасу шпінелей та вірогідність формування безперервних твердих розчинів, які забезпечують рівномірність забарвлення пігменту, а відповідно аналізувати колір пігменту.

Приготуванні шихтових сумішей досліджуваних пігментів виконано за стандартними методиками синтезу пігментів [2]. Шихти випалювались при температурах 1300К та 1553 К. Рівномірність температурного поля при синтезуючому випалі забезпечувалася товщиною завантаження шихти в капсулі – (100÷110) мм. Для випалу пігментів з високим вмістом оксиду хрому(III) використано слабководне середовище (вміст оксиду вуглецю(II) в газовому середовищі ~ 1.2 %, коефіцієнт надлишку повітря  $\alpha = 0.98$ ).

Шихтовий склад та колористичні характеристики модельних пігментів наведено в табл.1

Як видно з табл.1, кольорова палітра синтезованих пігментів закономірно набуває різні відтінки коричневого, від каво-коричневого до шоколадно-коричневого та до темно-коричневого при збільшенні молярного співвідношення  $Cr_2O_3: Fe_2O_3$ . Окрім того, на колір пігментів суттєво впливає кількість червоного шламу. Чим більша частка червоного шламу в пігменті і менша частка хрому(III) оксиду, тим більше колір пігменту відповідав каво-коричневому, що було метою дослідження. Вміст же  $ZnO$  та  $CaO$  суттєво не впливає на колір пігменту.

Про розвиток процесу формування шпінельних структур змішаного типу  $Zn_{1-x}Cr_y[Zn_xCr_{2-y}]O_4$ ,  $Zn_{1-x}Fe_y[Zn_xFe_{2-y}]$  та  $Zn_{1-x-y}Fe_xAl_y[Zn_{x+y}Fe_{2-2n-x}Al_{2n-y}]O_4$  при

температурі 1300 К, свідчать дифрактограми оптимальних складів пігментів К4 та К3. Розшифровка дифрактограм пігментів відповідає утворенню змінаної  $Zn(Fe,Cr)_2O_4$  ( $d = 4.8, 2.95, 2.51, 2.41, 2.08, 1.70, 1.61, 1.48, 1.32, 1.26, 1.12, 1.09, 1.086 \text{ \AA}$ ), яка забарвлює пігмент у коричневі відтінки (пігмент оптимального складу К3). Окрім того, присутній набір рефлексів, які відповідають цинк-хромовій шпінелі  $Zn[Cr]_2O_4$  ( $d = 3.68, 2.947, 2.509, 1.702, 1.32, 1.259, 1.115, 1.087, 1.086 \text{ \AA}$ ). Підсилення кавових відтінків коричневих пігментів (К4) пояснюється утворенням шпінелеподібної структури  $TiO_2-[Fe,Ti]O_4-Fe_2O_3$  ( $d = 1.47 \text{ \AA}$ ) [4].

**Таблиця 1 - Колористичні характеристики пігментів оптимальних складів, синтезованих з використанням червоного шламу**

Індекс пігменту	Компоненти шихти модельних пігментів, мас.%								Характеристика пігменту
	ЧШ	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	$ZnO$	$SiO_2$	$TiO_2$	$CaO$	
Пром	-	15,0	9,0	16,0	57,0	-	3	-	Коричневий
К1	55.0	-	-	25.0	20.0	-	-	-	Коричнево-зелений
К2	53.0	-	-	18.0	23.0	-	-	-	Коричнево-зелений
К3	56.0	-	-	21.0	23.0	-	-	-	Коричнево-зелений
К4	75.0	-	-	5.0	20.0	-	-	-	Каво-коричневий
К5	73.0	-	-	6.0	21.0	-	-	-	Каво-коричневий
К6	70.0	-	-	9.0	21.0	-	-	-	Каво-коричневий
К7	68.0	-	-	11.0	21.0	-	-	-	Коричневий світлий
К10	64.0	-	-	13.0	23.0	-	-	-	Світло-коричневий брудний
К11	61.0	-	-	16.0	23.0	-	-	-	Шоколадно-коричневий
К12	65.0	-	-	15.0	20.0	-	-	-	Коричневий темний
К13	63.0	-	-	18.0	19.0	-	-	-	Коричневий темний
К14	60.0	-	-	20.0	20.0	-	-	-	Коричневий темний

Таким чином, експериментально доведено можливість використання червоного шламу, відходу виробництва глинозему, в синтезі неорганічних пігментів кавово-коричневої гами з одночасним поліпшенням довілля.

### Література:

1. Іванюк О.В. Розробка теоретичних та технологічних основ синтезу неорганічних пігментів з використанням як базової сировини гальванічних шламів: Автореф. дис. канд.техн.наук.-Київ, 2001.-21с.
2. ДСТУ 2999-95. Краски керамические подглазурные для тонкой керамики. Общие технические условия.; Введ.01.01.96. –К.: Госстандарт Украины, 1996. –17с.
3. Шабельская Н.П., Зеленская Б.А. и др. Синтез композиционного материала  $TiO_2-(Fe,Ti)O_4-Fe_2O_3$  и его каталитические свойства. Фундаментальные исследования. 2015, №9 (часть3)-С.532-535. ISSN 1812-7339
4. X-ray diffraction data cards, ASTM, 1973

**References:**

1. Ivanyuk O.V. Rozrobka teoretichnih ta tehnologichnih osnov sintezu neorganichnih pigmentiv z vikoristanniym galvanichnih shlamiv: Avtoref. Disert. K.t.n.-Kiyv.2001.21str.
2. DSTU 2999-95 Krasky keramicheskie podglazurnie dlay tonkoy keramiki. Obschie technicheskie usloviya.1.01.96.-K. Gosstandart Ukrainy, 1996.-17 str.
3. Shabelskaay N.P., Zelenskaay B.A. I dr. Sintez kompozicionnogo materiala  $TiO_2-(Fe,Ti)O_4-Fe_2O_3$  I ego kataliticheskie svoystva. Fundamentalnie issledovaniay.2015.#9 (chast 3)-Str.532-535.
4. X-ray diffraction date cards, ASTM, 1973

Тези відправлено: 20.04.2023 р.  
© E.V.Ivanyuk