

ПРИГОТУВАННЯ ФОСФАТНИХ СКЛОУТВОРЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ІЗ ЗАБАРВЛЮЮЧИМИ КОМПОНЕНТАМИ

© Мацігін М.Я., Бесага Х.С., Вахула Я.І., 2007

Розроблено технологічні принципи приготування однорідних фосфатних склоутворювальних розчинів. Розглянуто вплив оксидів барвників на якість забарвлення склопокрить.

The technological concepts of confluence of the homogeneous phosphate glassmaking solutions have been elaborated. The oxide pigment influence on quality of colour of coatings has been considered.

Постановка проблеми. Одним із ефективних методів декорування скла, кераміки, металів є формування на їх поверхні кольорових покрить. Важливим питанням при цьому є використання енергоощадної технології з використанням доступних і нетоксичних складових сировинної суміші. До числа таких технологій одержання склопокрить належить золь-гель та розчинова технологія.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [1] одержано світлозабарвлені безфтористі малотитанові емалеві покриття з використанням як забарвлюючих складових іонів змінної валентності. Однак ці покриття одержані шляхом варіння скла із шихти, що є достатньо енергомістким процесом. Автором [2] синтезовані тонкошарові кольорові скляні покриття на основі розчинової технології. При тому для одержання тонкошарових покрить застосовані розчини солей, які під час нагрівання розкладаються на леткі складові і оксиди. Останні входять у склад покриття. У роботі [3] з метою регулювання властивостей емалей, а також для одержання різноманітної кольорової гами у вихідний склоутворювальний розчин вводили сполуки алюмінію, цирконію, хрому, цинку, кобальту, заліза або у вигляді високодисперсних оксидів. Внаслідок цього отримано покриття інтенсивного зеленого, чорного, синього забарвлення.

Мета роботи. Розробити технологію приготування склоутворювальних розчинів із забарвлюючими компонентами для формування легкотопких покрить, визначити оптимальні умови їх нанесення на скляну поверхню, якісно оцінити забарвлення одержаних склопокрить залежно від вмісту барвників.

Експериментальні дослідження і обговорення результатів. Використання способів розчинової технології дозволяє істотно зменшити енергетичні затрати за рахунок зниження температури формування покрить при повній екологічній безпеці процесу їх виготовлення. Згадана технологія дає можливість наносити на поверхню матеріалу розчин у вигляді аерозолі, який містить необхідні компоненти склопокрить у вигляді водорозчинних солей [4]. Однією із основних завдань розчинової технології є підбір системи, як основи склопокрить, а також режимів напilenня розчинів.

Заслугує на увагу натрій-молібдено-фосфатна система, в якій згідно з дослідженнями [5] одержана серія скла, що має низьку температуру розм'якшення. Фосфатне скло належить до числа легкотопких, характеризується високим значенням ТКЛР, низьким модулем пружності, проте має низьку хімічну стійкість [6]. Фізико-хімічні властивості фосфатного скла значною мірою можна змінити за рахунок введення оксидів натрію і молібдену. Зокрема введення в склад скла оксиду натрію забезпечує необхідну в'язкість скла, створює легкотопкі евтектики. Оксид молібдену дає можливість отримати скло з досить низькою температурою пом'якшення (300–400⁰С), покращує адгезійні властивості скла.

Враховуючи вплив зазначених оксидів, основою для досліджень було обрано скло системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Кількість оксиду молібдену становила 35–50 мас.%. Для приготування розчинів заданого складу використовували $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і H_3PO_4 . Приготовані розчини напилювали на розігріті скляні пластинки і обтоплювались в градієнтній печі в інтервалі температур – 200–650⁰С. Як свідчать результати, температура початку склоутворення для покриттів різного складу зростає від 250 до 520⁰С при зміні вмісту оксиду молібдену від 30 до 50 мас.%. Додаткові дослідження склопокриттів вказаних складів при введенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розчин дозволяють стверджувати, що однорідне якісно забарвлене покриття спостерігається лише, починаючи з 45 мас.% MoO_3 . Тому, враховуючи ці результати формування склопокриттів, для подальших досліджень обрано оптимальний склад скла ($23\text{Na}_2\text{O}-45\text{MoO}_3-32\text{P}_2\text{O}_5$), який забезпечує утворення якісного скляного покриття, з високою адгезією на поверхні підкладу. Температура початку склоутворення якого становить 450⁰С.

Для вивчення можливості одержання кольорових склопокриттів за наведеною технологією проводили комплекс досліджень. У розчин складу $23\text{Na}_2\text{O}-45\text{MoO}_3-32\text{P}_2\text{O}_5$ вводились забарвлюючі оксиди MnO , Cr_2O_3 , CoO , CuO за рахунок солей: KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вміст кожного з названих оксидів становив 0,5 мас.%.

Для дослідження впливу порядку приготування склоутворювальних розчинів на їх однорідність розроблено три технологічні схеми.

I. За першою схемою до розчину $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ додавали по чергово розчини $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і H_3PO_4 , потім вводили кристалічні солі барвників $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. За такої послідовності приготування спостерігалось випадання осаду відповідно бузкового та блакитного кольорів.

II. За другою схемою приготування розчинів відбувалось так: до приготованої суміші розчинів $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і H_3PO_4 додавали водні розчини солей барвників. Одержані розчини ставали мутними, проте миттєвого осадження з розчину не спостерігалось.

III. За третьою схемою приготування розчинів виглядало так: під час додавання розчину $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до водних розчинів солей барвників $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ спостерігається помутніння. Очевидно, відбуваються реакції комплексоутворення, які призводять до утворення малорозчинних сполук. Наступне підкислення розчинів додаванням H_3PO_4 разом з $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ дає змогу ліквідувати помутніння. Розчини стають прозорими відповідно, рожевого і блакитного кольорів.

На підставі одержаних результатів для подальших досліджень вибрано третю технологічну схему.

Одержані розчини наносили за допомогою пульверизатора на скляну поверхню. Термічну обробку проводили у електричній печі за температури 450⁰С протягом 1 год.

Вплив забарвлюючого компоненту на колір покриття

Компонент забарвлення	забарвлення
KMnO_4	світло-коричневий
K_2CrO_4	світло-зелений
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	світло-зелений
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	фіолетовий
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	коричневий
без барвника	коричневий

На основі всіх обраних складів розчинів після термічної обробки утворюється скляне покриття. Розчин без додавання барвника утворює покриття коричневого кольору. Можна припустити, що таке забарвлення скла надає оксид молібдену. Під час нанесення розчину із вмістом оксиду мангану одержано склопокриття світло-коричневого кольору. Введення в склад розчину оксиду хрому дозволяє одержати світло-зелене покриття, а оксиду кобальту – покриття фіолетового кольору. Покриття на основі розчину із забарвлюючим компонентом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ має

темно-коричневе забарвлення. Це можна пояснити тим, що під час отоплення покриття, іони Cu^{2+} переходять у іони Cu^+ , які не забарвлюють скляне покриття [7]. Отже, покриття має такий самий колір, як покриття вихідного складу без введення барвника (таблиця).

Висновки. Встановлено, що приготування однорідних склоутворювальних фосфатних розчинів для одержання кольорових склопокриттів вимагає певного порядку зливання компонентів. Ця концентрація барвників в об'ємі дає змогу одержати світлозабарвлені покриття.

1. Кисличина Р.І. *Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Автореф. дис... канд. техн. наук.* – Дніпропетровськ, 2006. 2. Дмитрик І.С. *Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Автореф. дис... канд. техн. наук.* – Дніпропетровськ, 2006. 3. Кузнецова Л.А., Голубева Т.Ю., Хашковський С.В. *Химически стойкие эмали, полученные методом золь-гель технологии // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Тр. XVII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Ч. II. Стендовые доклады.* – СПб., 1997. – 79 с. 4. Стоишкус С.Ю., Шевченко В.В. *Разработка оптимальных составов растворов для получения цветных стекловидных покрытий по растворной технологии // Тез. докл. Респ. конф. “Пути внедрения научно-технического прогресса в стекольной промышленности”.* – Паневежис, 1987. – С. 12–13. 5. Бабаджанова О.Ф., Вахула Я.І., Васійчук В.О., Токарев В.С. *Дослідження легкоплавкого скла як наповнювача полімерів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2005. – №536. – С.228–231. 6. Штин А. П., Фотеев А.А., Ходос М.Я. *Физико-химические свойства щелочноалюмофосфатных стекол // Физика и химия стекла.* – 1986. – С. 80–86. 7. Яцишин Й.М. *Технологія скла: В 3ч. Ч.1. Фізика і хімія скла.* – Львів, 2001. – 188 с.

УДК 666.646

В.В. Дубина, і.В. Солоха, М.М. Гивлюд, З.І. Боровець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ТЕРМОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАС ГЛИНА-ВІДХОДИ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ І ПРОЕКТУВАННЯ КРИВОЇ ВИПАЛУ СТІНОВИХ БЛОКІВ

© Дубина В. В., Солоха І. В., Гивлюд М.М., Боровець З.І., 2007

Здійснено термографічні дослідження процесу випалу мас глина-відходи збагачення вугілля та на основі одержаних результатів спроектована крива випалу стінових блоків.

Thermal-graphic experiments of annealing process the mass “clay-waste products of purity coal” are conducted. Curve of annealing wall brick is projected on the basis of received results.

Постановка проблеми. У технологічному процесі одержання керамічних стінових матеріалів із відходів вуглезбагачення випал виробів є одним із найвідповідальніших періодів технології, в якому технологічні і теплотехнічні закономірності взаємопов'язані між собою. Процеси тепло- і масообміну відбуваються одночасно, накладаються один на одного. У зв'язку з цим дослідження і проектування режиму випалу тісно пов'язано з дослідженням процесів тепло- і масообміну при фазових і хімічних перетвореннях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За мінерально-фазовим складом відходи збагачення вугілля є багатокомпонентними системами із значними включеннями вугілля (від 10 до 30% за масою), що значно ускладнює випал. Тривалість випалу виробів із вуглевмісних мас значною мірою обумовлюється тривалістю процесу вигорання палива-вугілля із тіла керамічного матеріалу