

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №4, 2013 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.9.047.3.086.2

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ВАНАДИЙ-ЦИРКОНОВЫХ
ПИГМЕНТОВ

В. В. БАГРАМЯН^а, Р. В. АРУТЮНЯН^а, А. А. САРКИСЯН^а, А. М. МЕЛИКСЕТЯН^а,
А. А. КАЗАРЯН^а, Г. Х. ПЕТРОСЯН^а и К. ЛЕОНЕЛЛИ^б

^аНаучно-производственное и проектное ЗАО «Камень и силикаты»

Армения, 0040, Ереван, ул. Ачаряна, 40а

E-mail: v_bagramyan@mail.ru

^бУниверситет Модена, Италия

Italy, 41100, Modena, Via Vignolese, 905/A

Факс: +39 059 2056243, E-mail: leonelli@unimore.it

Поступило 15 XI 2012

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза шихты ванадий-цирконовых пигментов из водорастворимых соединений циркония и силиката натрия, полученного микроволновой обработкой горных пород. В качестве минерализатора использована часть хлорида натрия, образовавшаяся при синтезе шихты. Проведены сравнительные исследования термообработки синтезированной шихты в микроволновой и электрической печах. На основе гравиметрических, рентгенофазовых и термографических исследований установлено, что синтез шихты V-ZrSiO₄ пигментов из водорастворимых солей исходных компонентов в микроволновой печи способствует быстрому (при более низких температурах) внедрению хромоформа – ионов ванадия, в кристаллическую решетку циркона при термообработке синтезированной шихты. Микроволновый метод обеспечивает получение мелкодисперсного и однородного порошка V-ZrSiO₄ пигментов бирюзового цвета при более низких температурах и коротких временах.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 20.

Большой интерес представляют сравнительно недавно появившиеся пигменты на основе силиката циркония [1-6]. Цирконовые пигменты благодаря своим ценным свойствам находят все большее применение в области керамической промышленности. Циркон хорошо известен как глушитель глазурей, и одним из основных

его преимуществ является то, что он обладает высокой стойкостью как к воздействию высоких температур, так и к растворяющему действию глазурей различного состава [7]. Добавлением хромоформов (ванадий, прозеодим, церий, железо и др.) в состав цирконов получают пигменты интенсивной, яркой и светлой окраски. Пигменты цирконового ряда дают большое число оттенков: коричневых, бирюзовых, зеленоватых, красных, желтых и других. После открытия в 1948 г. [1] сине-бирюзового $V-ZrSiO_4$ этот пигмент, благодаря своим ценным свойствам, пользуется большим спросом и широко изучается различными авторами. Анализ известных данных показывает, что, в частности, для получения ванадий-цирконового пигмента стойкого красивого цвета важную роль играют способы синтеза.

Промышленный синтез осуществляют твердофазными реакциями при $800-1050^{\circ}C$ с добавлением минерализаторов (NaF , $NaCl$) в течение 4-24 ч. В качестве реагентов используют оксиды кремния, циркония и ванадия. Образование циркона из SiO_2 и ZrO_2 без минерализаторов, как правило, требует термической обработки при температурах около $1500^{\circ}C$.

В последнее время разработаны жидкофазные (золь-гель, гидротермальный) и газофазные методы синтеза [8-14]. При газофазном методе синтеза используют галогениды кремния, циркония, оксисоединения ванадия, а при жидкофазном эти пигменты синтезируются из окислов или солей циркония, кремния, хромоформов и кремнийорганических соединений.

Из литературы известно, что бирюзовый цвет ванадий-цирконового пигмента обусловлен тем обстоятельством, что ванадий внедряется в кристаллическую решетку циркона. При твердофазном синтезе этого пигмента для внедрения атомов ванадия в решетку циркона требуются высокие температуры и длительное время до нескольких часов. С целью понижения температуры синтеза для получения гомогенной структуры и равномерного внедрения хромоформов в решетку циркона применяется золь-гель метод синтеза. В качестве исходных материалов используются чистые дорогостоящие материалы (Si и Zr алкоксиды, ацетаты, нитраты в водной и водно-этанольной смеси), времена синтеза длительные, поэтому для получения больших количеств пигментов (в промышленных масштабах) золь-гель метод не применяется. Газофазные методы синтеза силикатов экологически нецелесообразны, поскольку галогениды кремния ядовиты и взрывоопасны, при синтезе образуются вредные газообразные побочные и промежуточные продукты. Более перспективными являются жидкофазные методы синтеза в водных растворах (гидротермальный метод), например, способы синтеза из жидкого стекла, оксихлорида циркония и ванадата аммония [3].

При синтезе на структуру и размеры частиц пигментов существенно влияют также способы нагрева реакционной среды. В последнее время для проведения химических реакций стали применять энергию микроволн. Прове-

денные исследования показывают, что микроволновая химия открывает новые перспективы в химической промышленности [15-18].

Цель данной работы – разработать новый метод синтеза ванадий-цирконовых пигментов гидротермальным способом с применением микроволновой энергии из принципиально нового сырья из кремнеземсодержащих горных пород Армении – перлитов, диатомитов, кварцитов и др. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, – эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Концентрация энергии микроволн может быть использована также при обжиге синтезированной шихты, где высокая степень упаковки структурных мотивов единиц может быть достигнута в короткие сроки, сохраняя размеры зерен в нанопределах.

Микроволновый синтез шихты ванадий-цирконовых пигментов методом соосаждения из водных растворов силиката натрия и водорастворимых солей циркония экономичен и прост в осуществлении.

Экспериментальная часть

Синтез шихты $V\text{-ZrSiO}_4$ пигментов осуществляли на бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза и сушки: частота микроволн – 2,45 ГГц, мощность микроволновой печи – 900 Вт. Для синтеза шихты $V\text{-ZrSiO}_4$ пигментов использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, порошкообразный V_2O_5 марки “ч.” и раствор $Na_2O \cdot SiO_2$. Растворы силиката натрия получают из кремнеземсодержащих горных пород гидротермально-микроволновым методом, разработанным нами [19]. Количества исходных растворов и V_2O_5 взяты с таким расчетом, чтобы обеспечить следующий состав в конечном продукте: $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2$.

Синтезы шихты осуществляли одновременным взаимодействием 0.5 М растворов хлористого цирконила, силиката натрия и V_2O_5 , поддерживая pH среды в интервале 7-7.2. При микроволновом синтезе время нагрева реакционной смеси до температуры кипения составляет 2-3 мин, при этом температура реакционной среды поднимается до 110-115°C. Следует отметить, что приливание первых же порций $ZrOCl_2$ к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию хлопьевидного осадка силиката циркония. Для получения гомогенной массы реакционную смесь выдержали 25-30 мин при непрерывном перемешивании, после чего осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и тщательно отмывали от ионов Cl^- и Na^+ горячей водой путем репульсации, после чего высушивали в микроволновой

печи. Получены две партии образцов: в первой части хлорид натрия (7-8%) остается в осадке в качестве минерализатора, в другой – ионы Cl^- и Na^+ полностью промываются (содержание NaCl менее 0.5%). Таким образом, для получения шихты ванадий-цирконового пигмента синтез проводился в условиях одновременного реагирования всех компонентов, содержащих ионы циркония, ванадия и кремния. Для получения пигмента обжиг шихты проводился в микроволновой печи марки “MAS 7000” фирмы “СЕМ”. Для сравнения синтезированные продукты подвергались обжигу также в электрической печи при 650- 900°C. Режимы термообработки представлены на рис. 1-2.

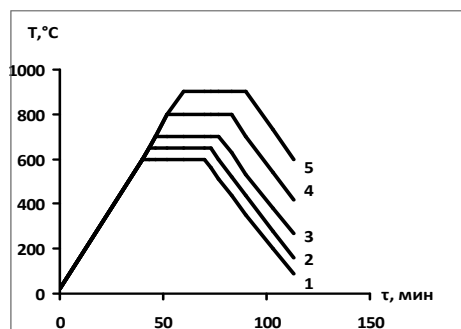


Рис. 1. Режим микроволновой термообработки, °C: 1-600; 2-650; 3-700; 4-800; 5-900. Время выдержки – 30 мин.

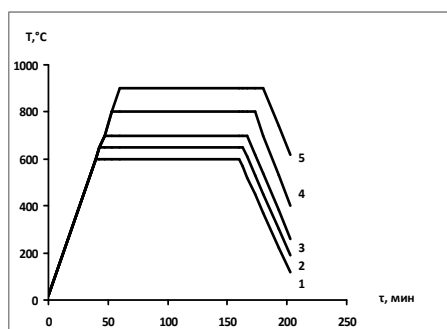


Рис. 2. Режим обычной термообработки, °C: 1-600; 2-650; 3-700; 4-800; 5-900. Время выдержки – 120 мин.

Полученные пигменты подвергались измельчению в агатовой ступке. Далее пигменты промывались горячей водой для удаления минерализатора и сушились.

Методы анализа аналогичны методам [20].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным физико-химических анализов, синтезированная шихта имеет состав $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Она представляет собой аморфное (рис. 4,5) мелкодисперсное вещество. Для получения ванадий-цирконового пигмента шихту нагревали до 1000°C. Результаты термических исследований представлены на рис. 3. Проведены сравнительные исследования термообработки шихты в температурном интервале 600-900°C в микроволновой печи, в обычной электрической печи (рис. 4) с минерализаторами и в обычной электрической печи без минерализатора (рис. 5). Рентгенограммы термообработанных образцов и фотографии цвета пигментов представлены на рис. 4, 5, а в таблице приведены характеристики полу-

ченного V-ZrSiO₄ пигмента. Сопоставление и анализ данных рентгенограмм и термограмм показывает, что глубокий эндотермический эффект с максимумом 200 и 250°C соответствует удалению кристаллизационной воды (поглощенная вода удаляется при относительно низких температурах).

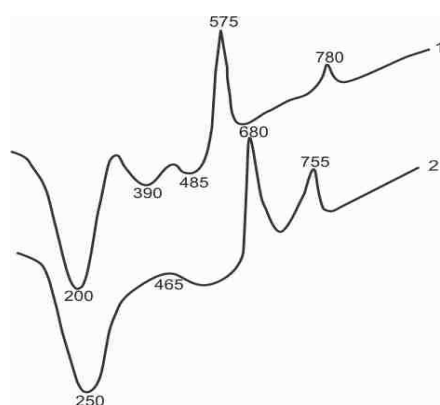


Рис. 3. Термограммы шихты: 1 – с минерализатором, 2 – без минерализатора.

Таблица

Основные технические характеристики V-ZrSiO₄ пигмента

Дисперность пигментов, мкм	не более 10
рН водной вытяжки	6-7
Укрывистость, г/м ² , не более	20.0
Интегральный коэффициент диффузионного отражения, %	40.0
Массовая доля ZrO ₂ , %, не менее	25.0
Термостойкость, °C	1250

При нагревании шихты выше 400°C аморфный силикат циркония разлагается с образованием оксидов циркония и кремния. При 650°C появляются кристаллические фазы циркона и тетрагонального диоксида циркония, а при температурах выше 700°C преобладает кристаллическая фаза циркона и моноклинный диоксид циркония (рис. 4-6). Очевидно, что кристаллизация в условиях микроволнового нагрева с минерализатором идет быстрее, и при 800°C образуется кристаллический циркон. Экзоэффекты на термограммах (рис. 3) при 575 и 680°C обусловлены фазовыми переходами – при термообработке образуется тетрагональный диоксид циркония, который при дальнейшем повышении температуры переходит в моноклинную модификацию. Экзоэффект при 680°C (без минерализатора) обусловлен также этим фазовым переходом. В присутствии минерализатора образование кристаллических фаз и фазовые переходы наблюдаются при более низких температурах. Так, экзоэффект при 575°C (с минерализатором) обусловлен переходом от тетрагональной в моноклинную структуру (рис. 3, 4). В микроволновой печи эти процессы идут быст-

рее: за 30 мин имеем тот же результат, что и за 2 ч в обыкновенной печи. Экзоэффекты с максимумами при температурах 780 и 755°C можно объяснить образованием легированного ванадием циркона. Кристаллизация циркона с минерализатором завершается при температурах на 200-300°C ниже по сравнению с традиционными способами: уже при 700°C получается пигмент бирюзового цвета (рис. 4, фотографии).

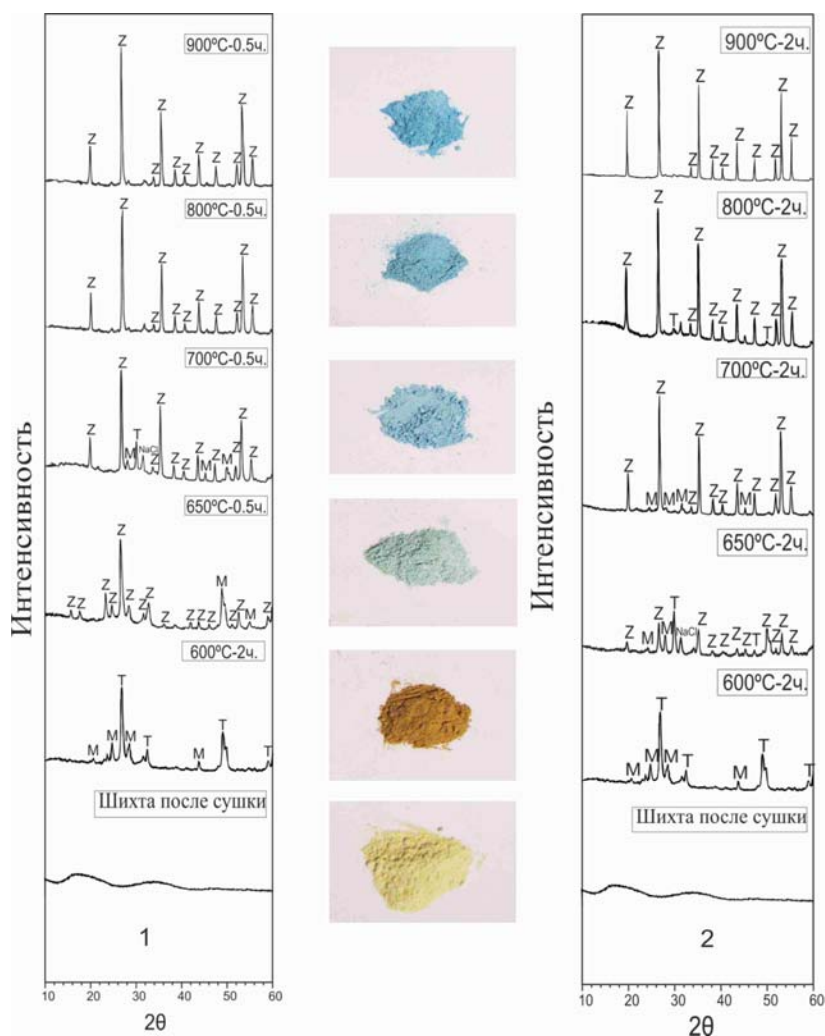


Рис. 4. Рентгенограммы и фотографии термообработанных шихт с минерализатором $V-ZrSiO_4$ пигмента в микроволновой (1) и электрической печах (2).

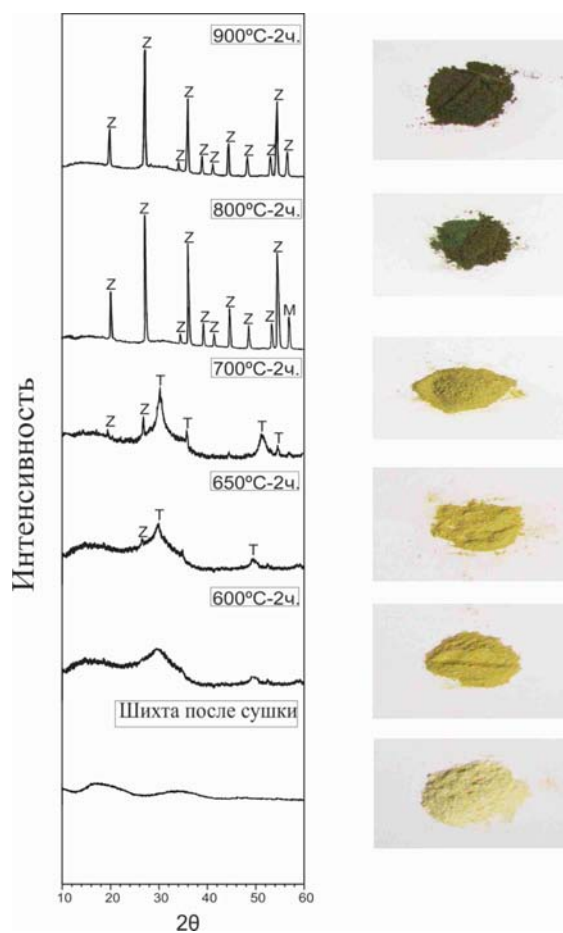


Рис. 5. Рентгенограммы и фотографии термообработанных шихт без минерализатора $V-ZrSiO_4$ пигмента в электрической печи.

Шихта без минерализатора при термообработке тоже имеет кристаллическую структуру циркония, но цвет шихты не меняется (рис. 5). Низкая температура образования циркона объясняется тем обстоятельством, что V_2O_5 играет роль минерализатора и не внедряется в кристаллическую решетку циркона. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, обеспечивает внедрение хромоформа – ионов ванадия, в кристаллическую решетку циркона при более низких температурах благодаря равномерному и быстрому объемному нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Пигменты после помола представляют собой полидисперсные порошки размерами частиц менее 10 мкм. Распределение частиц по размерам показано на рис. 6.

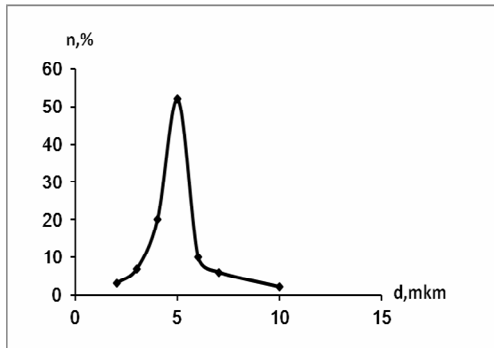


Рис. 6. Распределение частиц по размерам V-цирконового пигмента

Проведенные исследования показали, что при гидротермально-микроволновом методе получения V-цирконового пигмента из растворов, содержащих все компоненты пигмента, $ZrSiO_4$ является основной кристаллической фазой (90.0 масс.%), и цветовой тон соответствует ясному бирюзовому цвету. Использование минерализатора приводит к образованию кристаллической фазы $ZrSiO_4$ при $700^\circ C$ и обеспечивает требуемые параметры цвета. Пигменты после помола представляют собой полидисперсные порошки размерами частиц менее 9 мкм. Микроволновый нагрев дает лучшие результаты по сравнению с традиционными вследствие образования кристаллических центров во всем объеме реакционной смеси, понижается температура ($200-300^\circ C$) и сокращается время синтеза пигментов (в 2-3 раза). Микроволновый метод получения ванадий-цирконовых пигментов из водных растворов силиката натрия и растворимых солей циркония прост в осуществлении, экономичен и имеет большие перспективы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 11-1d198.

ՎԱՆԱԴԻՈՒՄ-ՑԻՐԿՈՆԱՅԻՆ ՊԻԳՄԵՆՏՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶԸ

Վ. Վ. ԲԱՂՎԱՄՅԱՆ, Ռ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՐԳՍՅԱՆ,
Ա. Մ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Խ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Զ. ԼԵՈՆԵԼԻ

Մշակված է վանադիում-ցիրկոնային պիգմենտների բովախառնուրդի սինթեզի հիդրոթերմալ-միկրոալիքային եղանակ ցիրկոնիումի ջրում լուծելի միացություններից և նատրիումի սիլիկատից՝ ստացված լեռնային ապառների հիդրոթերմալ-միկրոալիքային վերամշակումով: Որպես միներալիզատոր օգտագործվել է բովախառնուրդի սինթեզի ժամանակ առաջացած նատրիումի քլորիդի մի մասը: Կատարվել են սինթեզված բովախառնուրդի միկրոալիքային և էլեկտրական վառարաններում իրականացված ջերմամշակման համեմատական ուսումնասիրություններ: Կշռաչափական, ռենտգենագրաֆիական և ջերմագրաֆիական հետազոտությունների միջոցով հաստատվել է, որ ելանյութերի լուծելի միացություններից V- $ZrSiO_4$ պիգմենտի բովախառնուրդի սինթեզը միկրոալիքային վառարանում նպաստում է ջերմամշակման ժամանակ քրոմոֆորի՝ վանադիումի իոնների ավելի արագ (ավելի ցածր ջերմաստիճաններում) ներդրմանը ցիրկոնի բյուրեղային ցանցում: Միկրոալիքային մեթոդը ապահովում է փիրուզագույն V- $ZrSiO_4$ պիգմենտի

մանրահատիկ և համասեռ փոշու ստացումը ցածր ջերմաստիճաններում և կարճ ժամանակահատվածներում: Ջրում լուծելի ցիրկոնիումի միացություններից և նատրիումի սիլիկատից նստեցման եղանակով վանադիում-ցիրկոնային պիգմենտների բովանդակության հիդրոթերմալ-միկրոալիքային սինթեզը հեռանկարային է, պարզ և շահավետ:

SYNTHESIS OF VANADIUM-ZIRCON PIGMENTS

V. V. BAGHRAMYAN^a, R. V. HARUTYUNYAN^a, A. A. SARGSYAN^a,
A. M. MELIKSETYAN^a, A. A. GHAZARYAN^a, G. X. PETROSYAN^a and C. LEONELLI^b

^a “Stone and Silicates” Scientific-Industrial
and Projecting Closed Joint-Stock Company
40a, Acharyan Str., 0040, Yerevan, Armenia
E-mail: v_bagramyan@mail.ru

^b Universita' degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italy
Via Vignolese 905/A, 1100, Modena, Italy
Fax: +39 059 2056243. E-mail: leonelli@unimore.it

The method for the synthesis of vanadium-zircon pigments has been developed by hydrothermal-microwave method from fundamentally new raw materials – of Armenian silica containing rocks: perlites, diatomites, quartzites, etc. . Developed hydrothermal-microwave method for synthesis of charge vanadium-zircon pigments as starting materials uses soluble zirconium compounds and sodium silicate, obtained by microwave processing of rocks. Synthesis of the charge has been carried with simultaneous interaction of zirconyl chloride solution, sodium silicate, and V_2O_5 . As a mineralizer the part of sodium chloride formed during the charge synthesis has been used. Heat treatments of synthesized charge in a microwave and electric ovens have been carried out. Physicochemical characteristics of obtained vanadium-zirconium pigment with turquoise color have been studied. Gravimetric, X-ray, Thermographic studies of the charge and the pigment on its basis have been carried out. It is established that the synthesis of vanadium-zircon pigments' batch from soluble salts of the initial components in a microwave oven promotes the fast (at lower temperatures) adoption of chromophore – the vanadium ions into the crystal lattice of zircon during heat treatment. Microwave method of synthesis provides obtaining of finely dispersed powder and homogeneous structure of $V-ZrSiO_4$ pigments with turquoise color at lower temperature. The duration of synthesis and heat treatment also reduces. The developed method allows to expand the raw materials base in the production of this class pigments. The energy costs reduce compared with the methods used in the production of this class pigments. The microwave synthesis of vanadium-zircon pigments charge via deposition of sodium silicate and soluble zirconium salts from aqueous solutions is promising, simple to implement and economical.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Seabright C.A.* / Ceramic pigments. U.S. Patent 2, 441, 407, 1948.
- [2] *Масленникова Г.Н., Пиш И.В.* Керамические пигменты. М., ООО РИФ, Стройматериалы, 2009, 224 с.
- [3] *Caselli C., Lusvardi G., Malavasi G., Menabue L., Miselli P.* // Journal of the European Ceramic Society, 2007, v. 27, p.1743.

- [4] *Kaiser A., Lobert M., Telle R.* // Journal of the European Ceramic Society, 2008, v. 28, p. 2199.
- [5] *Monros G., Badenes J., Meseguer S., Llusar M., Martina A., Gargari C., Tena M.* // Bol. Soc. Esp. Ceram., 2006, v.45[3], p. 212.
- [6] *Alarcon J.* // Journal of the European Ceramic Society, 2000, v. 20, p. 1749.
- [7] *Носова З.А.* Циркониевые глазури. М., Стройиздат, 1976, с. 191.
- [8] *Monrós G.* // Mat. Res. Bull., 1992, v. 27, p. 753.
- [9] *Torres F.J., Tenab M.A., Alarcon J.* // Journal of the European Ceramic Society, 2002, v. 22, p. 1991.
- [10] *Ardizzone S., Bianchi C., Cappelletti G., Fermo P., Scime F.* Developments in Ceramic Materials Research. Publisher: Nova Science Pub Inc., 2007, p. 292.
- [11] *Kyu-Ri Pyona, Kyong-Sop Hanb, Byung-Ha Leea* // Journal of Ceramic Processing Research., 2011, v. 12, '3, p. 279.
- [12] *Ardizzone S., Cappelletti G., Fermo P., Oliva C., Scavini M., Scime F.* // J. Phys. Chem., 2005, v. 109, p. 22112.
- [13] *Valemtin C., Munoz C., Alarcon J.* // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, v. 15, p. 221.
- [14] *Харашвили Е.Ш.* // Стекло и керамика, 1985, №10, с. 22.
- [15] *Берданосов С.С.* // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, '1, с. 127.
- [16] *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с. 220.
- [17] *Blosi M., Dondi M., Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Zanelli C.* // Journal of the European Ceramic Society, 2009, v. 29(14), p. 2951.
- [18] *Rajeswari K., Hareesh U. S., Subasri R., Chakravarty D., Johnson R.* // Science of Sintering, 2010, v. 42(3), p. 259.
- [19] *Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Meliksetyan A.M., Ghazaryan A.A., Leonelli C.* 2GCM EA, 2012, California, Book of Abstracts, p. 98.
- [20] *Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, '1, с. 49.