



УДК 648.18

**APPLICATION OF RED SLIME IN THE SYNTHESIS OF INORGANIC  
PIGMENTS IN THE OXIDE SYSTEM  $Al_2O_3$ -  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $ZnO$ - $TiO_2$   
ЗАСТОСУВАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ПРИ СИНТЕЗІ НЕОРГАНІЧНИХ  
ПІГМЕНТІВ В ОКСИДНІЙ СИСТЕМІ  $Al_2O_3$ -  $Fe_2O_3$  -  $Cr_2O_3$ - $ZnO$ - $TiO_2$**

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.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.

ORCID: 0000-0002-1148-6451

*"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*

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

*«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,  
м. Київ, просп. Берестейський 37, корпус 4*

**Анотація.** В роботі проведено обґрунтування можливості використання червоного шламу, як базової сировини для процесів утворення кольоровизначальних шпінельних структур пігментів коричневої гами. Доведено можливість повної заміни чистих реагентних оксидів алюмінію(III) та феруму(III) в процесах синтезу неорганічних пігментів на червоний шлам та зменшення використання оксиду хрому(III) у шихтових складах пігментів коричневої гами з утворенням безперервного ряду твердих розчинів шпінелей. Використання червоного шламу зменшує техногенне навантаження на довкілля.

**Ключові слова:** Червоний шлам, неорганічний пігмент, дериватографічний аналіз, рентгенограма, змішана шпінель, шпінеліди-хромофори, коефіцієнти розупорядкування, температура синтезу.

**Вступ.** Червоний шлам (ЧШ) промисловий відхід виробництва глинозему методом Байера, який класифікують як високозалізістий зі значним вмістом оксидів алюмінію та титану. Хоча його і відносять за токсичністю до четвертої групи відходів, але він негативно впливає на довкілля та організм людини, потрапляючи через опади у ґрунт та ґрунтові води. Тому його утилізація і зменшення завалів на шламових майданчиках є важливою задачею.

Високозалізісті шлами, при нашому досвіді їх застосування [4], по співвідношенню оксидів заліза(III), алюмінію(III) та титану(II) придатні для використання у синтезі неорганічних пігментів коричневої гами у оксидній системі  $Al_2O_3$ -  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $ZnO$ - $TiO_2$ .

**Основний текст.** Для дослідження використали Червоний шлам з масовою часткою перерахованою в оксиди, %:  $Fe_2O_3$ - 55;  $Al_2O_3$ -18;  $TiO_2$ -6;  $SiO_2$ -8;  $Na_2O$ -4;  $CaO$ -5; в.п.п.- 4.

Формування коричневого забарвлення неорганічних пігментів обумовлено утворенням змішаних шпінелідів хрому(III) та заліза(III) ( $Zn[Fe,Cr]_2O_4$  - цинк-залізо-хромового та  $Zn[Al,Cr]_2O_4$  - цинк-алюмо-хромового), які знаходяться в октаедрично-тетраедричній координації оксигенного каркасу шпінелі у відповідності з енергією переходу катіонів в октаедричні позиції. Тому створення стійкого коричневого забарвлення пігменту та барвника на його основі, обумовлює додаткове використання оксиду хрому(III) у шихтових



складах пігментів в яких як базову сировину застосовують червоний шлам.

Відповідно молярне співвідношення  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  має бути близьке до співвідношення оксидів у промислових пігментах цього ж кольору. Можливість заміни чистих оксидів хрому(III) та заліза(III) в шихтовому складі пігментів на відповідну кількість червоного шламу досліджено методом пробних синтезів в умовах окиснюваного середовища обпалювальної печі.

При складанні матриці планування складів пігментів було передбачено повну заміну  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і часткову заміну  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для пошуку області стабільності кольору пігменту попередньо підготовлені шлами дошихтовували не тільки оксидами цинку, але й додатковою кількістю оксиду хрому(III) для встановлення необхідного співвідношення  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Шихтовий склад, умови синтезу та характеристики пігментів наведено в таблиці 1.

Як видно з таблиці 1, варіювання співвідношенням оксидів заліза та хрому, яке можна досягти шихтуванням різної кількості червоного шламу та оксиду хрому(III), дозволяє отримати коричневі пігменти різних відтінків ( від каво-коричневого ( $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.12\div 0.36$ ) до темного коричневого ( $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.42\div 0.6$ ). Кількість оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  суттєвого впливу на змінення кольору пігментів не має, але при збільшенні кількості цих оксидів вище стехіометричного призводить до утворення змішаної цинк-алюміній-залізо-хромової шпінелі та шпінелеподібної композиційної структури:  $\text{TiO}_2\text{-}[\text{Fe},\text{Ti}]\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  що дозволяє передбачити формування світліших відтінків коричневого, за рахунок ефекту розбавлення та розбілення.

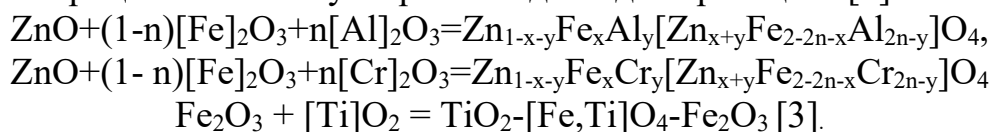
**Таблиця 1 - Колористичні характеристики пігментів оптимальних складів, синтезованих з використанням червоного шламу**

Індекс пігменту	Співвідношення $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$	Компоненти шихти модельних пігментів, мас.%							Характеристика пігменту
		ЧШ	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	
Пром		-	15,0	9,0	16,0	57,0	-	3	Коричневий
K1	0.83	55.0	-	-	25.0	20.0	-	-	Коричнево-зелений
K2	0.62	53.0	-	-	18.0	23.0	-	-	Коричнево-зелений
K3	0.67	56.0	-	-	21.0	23.0	-	-	Коричнево-зелений
K4	0.12	75.0	-	-	5.0	20.0	-	-	Каво-коричневий
K5	0.15	73.0	-	-	6.0	21.0	-	-	Каво-коричневий
K6	0.23	70.0	-	-	9.0	21.0	-	-	Каво-коричневий
K7	0.29	68.0	-	-	11.0	21.0	-	-	Коричневий світлий
K10	0.36	64.0	-	-	13.0	23.0	-	-	Світло-коричневий брудний
K11	0.48	61.0	-	-	16.0	23.0	-	-	Шоколадно-коричневий
K12	0.42	65.0	-	-	15.0	20.0	-	-	Коричневий темний
K13	0.52	63.0	-	-	18.0	19.0	-	-	Коричневий темний
K14	0.60	60.0	-	-	20.0	20.0	-	-	Коричневий темний

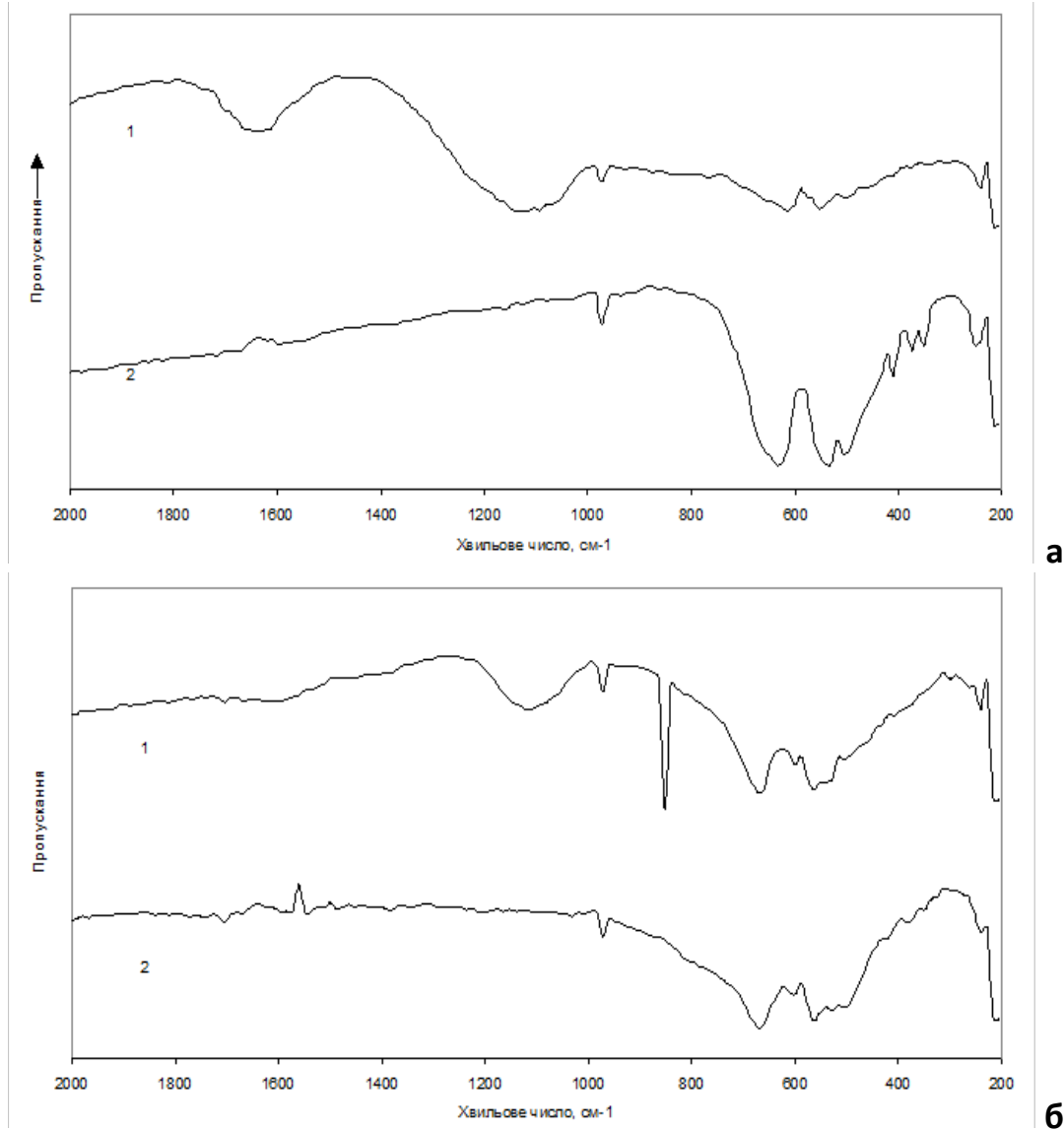
Синтез пігментів проводили в інтервалі температур (900-1673K) [2].



Рівномірність температурного поля при синтезуючому обпалі забезпечувалася оптимальною товщиною завантаження шихти в капсулі – (100÷110) мм. Протікання процесів шпінелеутворення відповідало реакціям [1]:



Значення коефіцієнтів  $x$ ,  $y$ ,  $a$ ,  $b$  розподілення катіонів Zn(II), Fe(III), Al(III) між тетраедричними та октаедричними положеннями оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі отримано розв'язанням рівнянь ізотерми хімічної реакції процесів шпінелеутворення при термодинамічному аналізі в оксидних систем високотемпературного синтезу, використовуючи температурну та концентраційну залежність значення ентальпії, ентропії та енергії Гібса процесу утворення простих та змішаних шпінелей-хромофорів [1]. Про можливість формування шпінельних структур при температурах, вищих за 1073 К, свідчать ІЧ-спектри оптимальних складів пігментів коричневої гама кольорів (рис.1).



**Рисунок 1 – ІЧ-спектри пігментів коричневого кольору синтезованих з використанням червоного шламу (а-склад К-12, б- склад К-10)**



З аналізу рис.1 видно, що на ІЧ-спектрі пігментів К-12 та К-10, обпалених при 1100К, якнайбільшої інтенсивності набувають смуги поглинання, які відповідають хвильовим числам  $1140\text{ см}^{-1}$ ,  $1056\text{ см}^{-1}$  та  $972\text{ см}^{-1}$ . Максимум поглинання при  $1140\text{ см}^{-1}$ ,  $1056\text{ см}^{-1}$  та  $972\text{ см}^{-1}$  можна віднести до області групових частот поглинання деформаційних коливань Fe-O продукту неповної дегідратації гідроксиду заліза(III) [5].

В області низькочастотних коливань спостерігаються 8787малоінтенсивні смуги при  $612\text{ см}^{-1}$  та  $552\text{ см}^{-1}$ . Смуга поглинання з максимумом при  $\nu = 612\text{ см}^{-1}$  відповідає області антисиметричних коливань зв'язку Fe-O [5]. Смуга поглинання з максимумом  $\nu=552\text{ см}^{-1}$  найбільш вірогідно відповідає антисиметричним коливанням кристалічної ґратки Fe-O або Zn-O, що вказує на появу в реакційній суміші оксиду заліза(III) та оксиду цинку внаслідок дегідратації їх гідроксидів.

На ІЧ-спектрах продуктів, обпалених при 1273 К, зовсім не спостерігаються смуги поглинання при  $1620\text{ см}^{-1}$ ,  $1140\text{ см}^{-1}$  та  $1056\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про повну дегідратацію модельних сумішей пігментів при цій температурі. Слід відмітити також ускладнення смуг поглинання ІЧ-спектрів продуктів обпалу шихт цинк-залізованої в порівнянні з цинк-хромовою шпінеллю. Це ускладнення виявляється в тому, що смуга поглинання при  $396\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає за антисиметричне деформаційне коливання оксигеного каркасу октаедричної порожнини шпінельної ґратки [5], розділяється на декілька коливань, які при накладенні спотворюють симетрію смуги поглинання. Це може бути пояснено, виходячи з припущення утворення розупорядкованої оберненої цинк-залізованої та цинк-хромової шпінелі. Таким чином, термодинамічний аналіз показує, що при 1273 К найбільш вірогідними є утворення змішаних обернених шпінелей:  $\text{Zn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}[\text{Zn}_{0.22}\text{Fe}_{1.78}]$  та  $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.071}\text{Cr}_{0.007}[\text{Zn}_{0.078}\text{Fe}_{0.929}\text{Cr}_{0.0997}]\text{O}_4$ .

Виходячи із цього, використання червоного шламу перспективно використати для повної заміни  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та зменшення до шихтовки оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в синтезі коричневих пігментів у системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , а формування коричневого та каво-коричневого забарвлення пояснюється утворенням шпінелі складу:  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Al}_y[\text{Zn}_{x+y}\text{Fe}_{2-2n-x}\text{Al}_{2n-y}]\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Cr}_y[\text{Zn}_{x+y}\text{Al}_{2-2n-x}\text{Cr}_{2n-y}]\text{O}_4$ , як і у випадку промислових пігментів, та  $\text{TiO}_2\text{-[Fe,Ti]O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3].

Ці міркування підтверджує рентгенофазовий аналіз синтезованих пігментів оптимальних складів: шоколадно-коричневого кольору (К-12), з вмістом, мас. %: ЧШ-65,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15$ ,  $\text{ZnO} - 20.0$  та каво-коричневого кольору (К-10), ЧШ-70.0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 9.0$ ,  $\text{ZnO} - 21.0$  – в яких досягнуто повну заміну ферум(III) оксиду та алюміній(III) оксидів в шихтах. Результати 87розшифровки дифрактограм наведено у 87табл. 2 [6].

Термообробка шихти К-12 при 1623 К, як і при синтезі пігментів з використанням чистих оксидів, призводить, в основному, до утворення шпінелі з загальною формулою  $\text{Zn[Fe,Cr]}_2\text{O}_4$ , на що вказує набір рефлексів з міжплощинними відстанями ( $d = 4.76, 2.93, 2.88, 2.49, 2.47, 2.07, 1.69, 1.625, 1.621, 1.47\text{ \AA}$ ). Окрім того утворюються: ганіт  $\text{Zn[Al]}_2\text{O}_4$  ( $d = 2.44, 2.03, 1.45, 1.29,$



1.25, 1.09 Å) та шпінелеподібний композит  $(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_4$  ( $d = 1.32$  Å). У пігменті також присутня залишкова кількість сировинних компонентів, що не прореагували: корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2.7, 2.29, 1.115$  Å), цинкіт  $\text{ZnO}$  ( $d = 2.83, 2.81, 1.256$  Å).

**Таблиця 2 - Розшифровка дериваторам пігментів коричневої гами оптимальних складів**

Індекс пігментів							
К-12 (шоколадно-коричневий)				К-10(каво-коричневий)			
Θ	d	I/I <sub>0</sub> , %	Розшифровка рефлексів	Θ	d	I/I <sub>0</sub> , %	Розшифровка рефлексів
9,23	4,80	12,3	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,23	4,806	8,6	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
11,06	4,018	6,4	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,19	2,942	44,0	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
12,8	3,683	7,3	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17,87	2,512	100	Fe.(Fe,Cr)O <sub>4</sub> -Ti
15,16	2,947	50,0	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,66	2,409	7,1	ZnO
15,79	2,833	7,1	ZnO	19,67	2,290	2,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15,92	2,81	4,1	ZnO	21,69	2,085	16,1	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
17,04	2,631	9,6	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,92	1,702	12,4	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
17,52	2,7	10,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,73	1,32	3,2	Fe.(Fe,Cr)O <sub>4</sub> -Ti
17,89	2,509	100	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28,69	1,605	32,1	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
18,62	2,444	6,9	ZnO, FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,5	1,475	64,3	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
18,64	2,414	6,42	ZnO, ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,62	1,47	22,9	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
19,46	2,314	6,1	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35,75	1,319	4,12	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
19,67	2,290	2,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,27	1,273	10,6	ZnO
21,66	2,088	15,1	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37,85	1,256	10,5	ZnO,
26,92	1,702	13,3	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43,71	1,115	5,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28,69	1,605	28,9	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
31,5	1,475	48,2	Zn(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
35,73	1,32	2,9	Fe.(Fe,Cr)O <sub>4</sub> -Ti				
37,27	1,273	5,0	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
37,35	1,27	6,8	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
37,75	1,259	7,3	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
37,86	1,256	3,7	ZnO				
43,71	1,115	3,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
43,84	1,112	9,2	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
45,13	1,087	9,2	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
45,21	1,086	4,2	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
53,31	0,963	4,35	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				

Для пігменту К-10 каво-коричневого кольору також притаманна присутність цинк-залізо-хромової шпінелі, яка є основною речовиною з набором міжплощинних рефлексів ( $d = 4.806, 2.942, 2.085, 1.605, 1.475, 1.47$  Å), простої цинк-хромової шпінелі ( $d = 1.702, 1.319$  Å). Більш світлий відтінок коричневого пояснюється утворенням шпінелеподібного композиту  $(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_4$  ( $d = 1.32, 2.512$  Å) та цинкіту  $\text{ZnO}$ , що не прореагував ( $d = 2.409, 1.273, 1.256$  Å) та корунду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2.29, 1.115$  Å).

### Висновки.

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



### 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. Ivanyuk E.V., Suprunchuk V. I., Osmuk M. P.; Synthesis of brown pigments iron-zink spinel from hydroxide Тези доп. III Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» м. Шостка; 23.11.2016, стор.56-57
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.-504с.
6. X-ray diffraction date 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., Zelenskaya 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. Ivanyuk E.V., Suprunchuk V. I., Osmuk M. P.; Synthesis of brown pigments iron-zink spinel from hydroxide/ Tezy dop.III Mizhнародna naukovopraktichna konferencia “Chimichna tekhnologia nauka< economica ta virobniцtvo” m/Shostka, 23.11.2016, stor.56-57
5. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh I koordinacionnykh soedineniy.-M.: Mir,1991.-504s.
6. X-ray diffraction date cards, ASTM, 1973

**Abstract.** In Article substantiates the possibility of using red slime as a basic raw material for the processes of formation of color-determining spinel structures of brown pigments. The possibility of complete replacement of pure reagent oxides of aluminum (III) and ferrum (III) in the processes of synthesis of inorganic pigments with red slime and reduction of the use of chromium oxide (III) in the batch compositions of pigments with brown ligatures and the formation of a continuous series of solid solutions of spinels, which reduces load on environment.

**Key words:** Red slime, inorganic pigment, derivatographic analysis, X-ray pattern, mixed spinel, spinelides-chromophores, disordering coefficients, synthesis temperature.

Стаття відправлена: 20.05.2023 р.

© E.V.Ivanyuk