

Wady i zalety mieszania „na sucho” zestawu surowcowego niebieskozielonych spinelowych pigmentów ceramicznych z udziałem kobaltu

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICIMB

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ CERAMIKI I BETONÓW

1. Wprowadzenie

Materiały o strukturze typu spineli (lub ich roztworów stałych) mają szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Mogą to być materiały polikrystaliczne, np.: gliniany, ferryty o zróżnicowanych właściwościach magnetycznych lub katalitycznych lub droбноziarniste proszki związków barwnych stanowiące wysokotemperaturowe pigmenty ceramiczne, przeznaczone do barwienia szkliv i mas ceramicznych na zasadzie dyspersji cząstek.

Podstawowa sieć krystaliczna spineli wykorzystywanych jako pigmenty ceramiczne modyfikowana jest jonami pierwiastków grup przejściowych (chromoforowych) o różnej walencyjności, najkorzystniej na +2 i +3 stopniu utlenienia w oktaedrycznej i tetraedrycznej koordynacji [1–3]. W wyniku przejść elektronowych w niecałkowicie zapełnionych orbitalach *d* (lub *f*) pierwiastków chromoforowych następuje zmiana absorpcji promieniowania światła, co sprawia, że produkty otrzymane w wyniku syntezy termicznej charakteryzują się zróżnicowaną barwą i stanowią pigmenty ceramiczne.

Nieograniczona wzajemna rozpuszczalność spineli bez zniszczenia podstawowej struktury krystalicznej sprawia, że z kombinacji licznej grupy pierwiastków w układzie wieloskładnikowym powstaje duża liczba różnobarwnych produktów mających charakter roztworów stałych i strukturę spinelu.

W klasyfikacji DCMA [4] pigmenty spinelowe stanowią XIII grupę, obejmującą ponad 50 wieloskładnikowych odmian o zróżnicowanej kolorystyce, odpowiednio do zastosowanych składników chromoforowych.

Praktyczne zastosowanie mają przede wszystkim pigmenty na bazie spineli normalnych opisanych wzorem $Me^I Me^III_2 O_4$ [3, 5, 6]. Wysoka odporność sieci tych spineli na działanie krzemianowo-borowo-alkalicznych szkliv i emalii ceramicznych wypalanych w wysokiej temperaturze sprawia, że są one szeroko stosowane bez obawy wystąpienia ewentualnych błędów dekoracji wyrobów ceramicznych. Spinele odwrócone [1, 7, 8], zwłaszcza tytaniowy żelazo modyfikowane cynkiem, manganem i manganem, mają mało intensywne, piaskowe, beżowe i brązowe zabarwienie o różnej tonacji i ograniczoną stabilność barwy w podwyższonych temperaturach. Z powodu stosunkowo niskiej intensywności

SŁOWA KLUCZOWE

pigmenty kobaltowe, spinel, roztwór stały, homogenizacja surowców, energochłonność procesu

KEYWORDS

spinel, solid solution, cobalt pigments, raw material homogenization, process energy consumption

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICiMB



Sekretarz Naukowy w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych.
e-mail: c.dziubak@icimb.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości spinelowych pigmentów niebieskich, niebieskozielonych i zielonych o składzie pierwiastkowym Zn-Co-Cr-Al, otrzymanych metodą ceramiczną poprzez mieszanie zestawu surowcowego „na sucho”. Wybór metody podyktowany jest dążeniem do obniżenia kosztów wytwarzania pigmentów celem uatrakcyjnienia ich oferty handlowej. Ponieważ cena surowców w zasadzie nie zależy od producenta pigmentów, zmniejszenia kosztów ich wytwarzania poszukuje się na innych etapach procesu wytwórczego. Jedną z możliwości jest zastąpienie energochłonnego procesu mieszania surowców „na mokro” mieszaniami „na sucho”. Po spełnieniu warunków odpowiedniej wilgotności, uziarnienia i czasu mieszania substratów metoda sprawdziła się w wielu technologiach wytwarzania pigmentów o zróżnicowanych składach surowcowych. W przypadku zestawów z udziałem tlenku kobaltu, który ma specyficzne właściwości fizyczne, warunki mieszania „na sucho” muszą być rozszerzone, co przedstawiono w zamieszczonych wynikach badań.

SUMMARY

The advantages and disadvantages of dry batch mixing of blue-green Co-doped spinel ceramic pigments

The report presents the results for selected properties of blue, blue-green and green spinel pigments with the elemental composition Zn-Co-Cr-Al, produced by the ceramic method through dry batch mixing. The choice of the method was dictated by the efforts to reduce the costs of pigment manufacturing, in order to make them commercially more attractive. As the pigment manufacturer has practically no influence on the price of the raw materials, possible cost reductions have to be sought at other stages of the manufacturing process. One of the possibilities is to replace the energy-consuming process of wet mixing of raw materials with dry mixing. Provided that the specific requirements of moisture content, grain size and mixing time are met, the method proves effective in numerous manufacturing technologies of pigments with varied raw material composition. For batches with the addition of cobalt oxide, which displays peculiar physical properties, the requirements for dry mixing conditions must be broadened, as it has been presented in the enclosed study results.

coloru wymagany dodatek do szkliva wynosi 3–7% wag., co sprawia, że pigmenty nie są atrakcyjnym materiałem barwiącym, są nieekonomiczne w stosowaniu i mają małe znaczenie praktyczne [9]. Pewne ilości spineli odwróconych, a niekiedy inne fazy pośrednie, w zależności od warunków obróbki termicznej, występują w pigmentach obok spineli normalnych jako fazy głównej i mają ujemny wpływ na jego stabilność w warunkach wypalania szkliw ceramicznych, co stanowi poważną wadę tych produktów. Niekorzystną modyfikację struktury powoduje także zwiększenie w zestawie surowcowym liczby składników o właściwościach chromoforowych przy jednoczesnym zróżnicowaniu ich udziału ilościowego. Może to prowadzić do obniżenia stabilności sieci pod wpływem temperatury występującej w warunkach stosowania pigmentów.

Wytwarzanie pigmentów spinelowych jest zamierzonym procesem wysokotemperaturowej syntezy dobrze zhomogenizowanego, zwykle stechiometrycznego zestawu odpowiednio dobranych surowców. Reakcje między sproszkowanymi substratami mają charakter reakcji w fazie stałej i zachodzą na styku ziaren. Stawia to określone wymagania dla charakterystyki fizykochemicznej surowców oraz stopnia ich jednorodności w zestawie surowcowym przygotowanym do wypalania. Dobra homogeniczność zestawu surowcowego o drobnym uziarnieniu składników zapewnia prawidłowy przebieg syntezy i właściwy skład produktu. Reakcję ułatwiają powstające w miejscach kontaktów międzyziarnowych ciekłe eutektyki, będące rezultatem działania mineralizatorów [3, 5, 10–14], a także faza gazowa powstająca w wyniku parowania reagentów (np. MoO_3 , Cr_2O_3) lub tworzących się gazowych produktów przejściowych uczestniczących w tzw. reakcjach transportowych [15]. Optymalnym mineralizatorem pigmentów spinelowych jest kwas borowy, który obniża temperaturę syntezy struktury spinelowej oraz w zależności od zastosowanej ilości ma wpływ na barwę pigmentu [16]. Dodatki mineralizujące typu KCl, LiF kształtują inne właściwości spineli, takie jak mikrostruktura i magnetyczność, i są wykorzystywane przeważnie w procesach spiekania-konsolidacji [17]. Obniżoną temperaturę syntezy wykazują zestawy z udziałem surowców naturalnych, w których małe ilości zanieczyszczeń działają niekiedy jak mineralizatory. W takim przypadku jednak należy liczyć się z odchyleniami od stechiometrii zestawu, co może mieć wpływ na jakość pigmentu, przejawiającą się niestabilnością struktury i zmianą barwy w podwyższonej temperaturze wypalania szkliw [18, 19].

Homogenizacja zestawów surowcowych pigmentów odbywa się „na sucho” [20] lub „na mokro” [21–23] z wykorzystaniem różnych technik, w zależności od formy chemicznej surowców, takich jak tlenki, sole, związki hydroksylowe i organiczne prekursorzy, które mają znaczący wpływ na kinetykę reakcji syntezy, a także na skład fazowy produktu [24, 25].

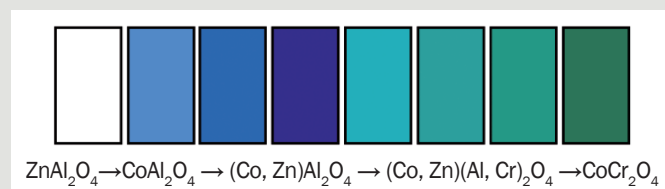
Do mieszania zestawów surowcowych pigmentów spinelowych stosowane są metody: ceramiczna [20, 26, 27] i nieceramiczne, jak: współstrącanie [22, 28–30], zol-żel, hydrotermalna [21, 31], a także synteza jonowymienna [32, 33], hydroliza aerozoli [34], SHS [35, 36], piroliza [37, 38] oraz spaleniowa [39–42]. Zastosowanie któregoś z nich w procesie wytwarzania pigmentów jest uwarunkowane oczekiwanymi właściwościami produktu i niekiedy też względami ekonomicznymi.

W przypadku metod tzw. nieceramicznych stosowane są surowce bardziej reaktywne od tlenków, np.: rozpuszczalne sole, nietrwałe termicznie węglany i związki metaloorganiczne, toteż temperatura syntezy pigmentu jest obniżona nawet bez dodatku mineralizatorów. Ponadto, metody te pozwalają na kształtowanie specyficznych właściwości produktu, jak morfologia i wielkość krystalitów powstałego spinelu, oraz sprzyjają zapewnieniu stechiometrycznego składu zestawu surowcowego [42]. Mimo wielu zalet metody nieceramiczne mają zwykle małą wydajność, długi czas trwania procesu

oraz wysoką energochłonność. W praktyce do przygotowania zestawów surowcowych w technologii wytwarzania pigmentów wykorzystywana jest metoda ceramiczna, w szczególności homogenizacja surowców „na sucho”. Efektywność mieszania składników „na sucho” jest ściśle związana z liczbą składników mieszanki, ze składem ilościowym oraz ich właściwościami fizykochemicznymi, jak uziarnienie, wilgotność i postać chemiczna (tlenki, wodorotlenki, sole, m.in. uwodnione). Mimo spełnienia koniecznych warunków technologicznych, pewne kłopoty pojawiają się w przypadku mieszania zestawów z udziałem tlenku kobaltu i tlenku chromu, ze względu na ich specyficzne właściwości fizyczne.

Różnorodność metod zastosowanych do homogenizacji zestawów surowcowych oraz właściwości zastosowanych surowców powodują, że warunki wytwarzania pigmentów spinelowych o określonym ilościowo-jakościowym składzie chemicznym są zróżnicowane, np. temperatura syntezy (obejmująca szeroki zakres 900–1400°C) czy czas mielenia spieków [43].

Niebieskozielone pigmenty (kobaltowe) będące przedmiotem opisanych badań stanowią syntetyczne struktury spinelowe, w których bezbarwne jony cynku i glinu zostały częściowo lub całkowicie podstawione równomolowymi ilościami jonów kobaltu i chromu. W efekcie powstaje duża liczba niebieskich, niebieskozielonych i zielonych pigmentów mających charakter roztworów stałych, opisanych wzorami ogólnymi: CoAl_2O_4 , $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_4$, CoCr_2O_4 , $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Cr}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_4$. Wręcz ze zmianą ilościowego i jakościowego udziału składników surowcowych (ZnO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3), parametry sieciowe i barwa tych związków zmieniają się liniowo od wartości charakterystycznych dla jednego, np. niebieskiego pigmentu o składzie CoAl_2O_4 , przez niebieskozielony i zielononiebieski $\text{Co}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ do wartości charakterystycznych dla drugiego – zielonego CoCr_2O_4 (rys. 1) [11, 24, 44–46].



Rys. 1. Zabarcenie pigmentów spinelowych z obszaru barwy niebieskozielonej w zależności od ilościowego i jakościowego składu chemicznego [44].

Spinelowe niebieskozielone pigmenty z udziałem kobaltu mają nieograniczone zastosowanie do barwienia mas, szkliw ceramicznych i emalii, ale ich wysoka cena często obniża atrakcyjność oferty handlowej. Kształtujące cenę wysokie koszty produkcji spowodowane są między innymi wysokoenergetycznym i długotrwałym procesem przygotowania zestawów surowcowych „na mokro”, polegającym na wymieszaniu zawiesiny wodnej składników zestawu w młynie kulowym, a następnie jej wysuszeniu. Podczas suszenia zawiesiny (począwszy od temperatury 145°C) następuje parowanie i sublimacja kwasu borowego, który obok składników podstawowych występuje w zestawie w ilości 1,5–4% wag. jako mineralizator. Tworzące się opary są gryzące i duszące; ich toksyczność stwarza zagrożenie dla środowiska. Ponadto, wskutek odparowania pewnych nieznanymi ilościami H_3BO_3 , traci się kontrolę nad zawartością w zestawie surowcowym mineralizatora, mającego znaczący wpływ na intensywność barwy pigmentu [16]. Te niekorzystne dla środowiska zjawiska nie występują w przypadku mieszania surowców „na sucho”. Sposób ten ponadto prowadzi do znacznego obniżenia energochłonności i skrócenia technologicznego czasu procesu homogenizacji zestawu surowcowego, jakkolwiek stawia to określone wymagania dla charakterystyki fizykochemicznej surowców: niska wilgotność

(maks. 2% wag.) i drobne uziarnienie mieszanych składników, najkorzystniej $d_{50}=2,0-5,0 \mu\text{m}$. W produkcji wielkotonażowej pigmentów, w większości technologii z sukcesem stosowany jest sposób homogenizacji zestawu surowcowego „na sucho”, dający po obróbce termicznej produkt-pigment o zakładanych właściwościach, zapewniających dobrą jakość szkliwa.

Taki sposób mieszania zestawów surowcowych jest rozwiązaniem ekonomicznym i ekologicznym. Nie zawsze można go jednak zastosować wprost. Dla każdej technologii wymagane jest indywidualne podejście, co ma miejsce w przypadku spinelowych pigmentów kobaltowych.

W grupie niebieskozielonych pigmentów (kobaltowych) warunkiem dobrej homogenizacji zestawu, oprócz wymagań surowcowych, jest ilościowy udział składnika kobaltowego. Najkorzystniejsza jest zawartość <10% wag. chromoforu kobaltowego. Przy większym udziale tlenku kobaltu (Co_3O_4) w mieszanym zestawie, ma on skłonność do aglomeracji, co w wypalonym spieku przejawia się czarnoszarymi cętkami [25]. Po zmieleniu i przy obniżonej chromatyczności, produkt ma ciemniejszą barwę, odbiegającą od wzorca otrzymanego w technologii mieszania zestawu „na mokro”.

W artykule przytoczono wyniki badań wybranych niebieskozielonych pigmentów spinelowych, dla których odpowiednia efektywność mieszania „na sucho” wiązała się z korektą składu surowcowego. Dopiero takie działanie doprowadziło do podwyższenia stopnia homogeniczności zestawu surowcowego i uzyskania jednorodnego niewadliwego spieku, z którego otrzymany pigment ma właściwości porównywalne z wzorcem otrzymanym w procesie mieszania „na mokro”.

2. Wykonanie badań

Badaniami objęto niebieskozielone pigmenty o składzie stechiometrycznym ze spinelem 2-3 ($\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) wytworzonym z tlenków glinu, cynku, kobaltu(II, III) i chromu(III) (o czystości techn.) z dodatkiem kwasu borowego jako mineralizatora. Uziarnienie surowców wynosiło odpowiednio: $d_{50} - 2,98 \mu\text{m}$ (Al_2O_3), $d_{50} - 3,08 \mu\text{m}$ (ZnO), $d_{50} - 8,09 \mu\text{m}$ (Co_3O_4), $d_{50} - 1,43 \mu\text{m}$ (Cr_2O_3). Uziarnienie tlenku kobaltu(II, III) grubsze od uziarnienia pozostałych surowców jest rekompensowane reaktywnością surowca, wynikającą z rozkładu termicznego w temperaturze około 800°C zgodnie z równaniem: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Badania prowadzono w oparciu o próbkę odniesienia, którą był proszek pigmentu otrzymywany każdorazowo w wyniku kalcynacji określonego zestawu surowcowego, mielenia spieku na mokro do uziarnienia $d_{50}=3,80\pm 0,20 \mu\text{m}$ i suszenia zawiesiny. Zestawy o charakterystyce przedstawionej w tabeli 1 homogenizowane były w młynku kulowym „na mokro” (oznaczenie: symbol/M) z dodatkiem 60% wag. wody oraz „na sucho” w dezintegratorze (oznaczenie: symbol/S).

Tab. 1. Wybrane właściwości badanych spinelowych pigmentów z udziałem kobaltu.

Symbol roboczy pigmentu	Skład pierwiastkowy	Udział Co_3O_4 w zestawie surowcowym, % mas.
A	Co-Cr	33,0
B	Co-Cr-Al	20,0
C	Co-Cr-Zn	6,7
D	Co-Cr-Al-Zn	15,6

Wypalanie zestawów prowadzono w laboratoryjnym piecu elektrycznym w temperaturze $1260\pm 20^\circ\text{C}$. Po zmieleniu spieków dla próbki odniesienia wykonywano badania:

- pomiaru rozkładu wielkości ziaren metodą dyfrakcji światła laserowego przechodzącego przez zawiesinę pigmentu, za

pomocą aparatu Mastersizer Microplus,

- oznaczenia składu fazowego za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover; analiza ilościowa występujących faz została przeprowadzona metodą Rietvelde w programie TOPAS,
- pomiaru parametrów barwy kolorowych szkliv testowych przygotowanych z mielonej sodowo-borowej transparentnej fryty przeznaczonej do szklwienia płytek ściennych z dodatkiem 5% wag. pigmentów (o uziarnieniu $d_{50}=3,80\pm 0,20 \mu\text{m}$) i 60% wag. wody. Szkliva w postaci zawiesiny nanoszone były na płaskie podłoże za pomocą specjalnego wzornika i wypalane w laboratoryjnym piecu rolkowym w temperaturze 1100°C w ciągu 6 minut, w cyklu 40 minut.

Parametry barwy szkliv testowych wyznaczono za pomocą spektrofotometru Miniscan XE, a wyniki interpretowano w systemie CIELab, w którym barwa jest charakteryzowana za pomocą trzech liczb oznaczających: L^* (jasność), a^* - (udział czerwieni (+) lub zieleni (-)), b^* - (udział żółci (+) lub barwy niebieskiej (-)). Chromatyczność C^*_{ab} była obliczana za pomocą wzoru:

$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

a różnica barwy ΔE^* dwóch porównywanych próbek z wykorzystaniem wzoru:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Dla interpretacji wyników pomiarów barwy dwóch porównywanych próbek szkliv przyjęto dopuszczalną różnicę $\Delta E^* < 0,7$.

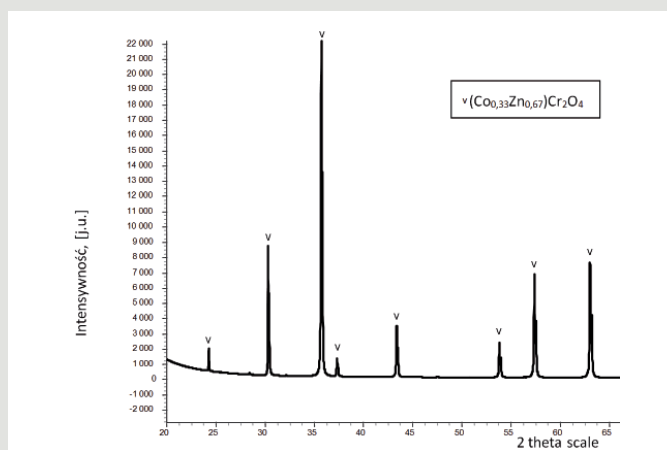
3. Wyniki badań i dyskusja

Mimo spełnienia wymaganych warunków podobnego, drobnego uziarnienia i niskiej wilgotności surowców tlenkowych zestawu surowcowego pigmentów kobaltowych o standardowych składach i dużym udziale tlenku kobaltu nie mieszają się dobrze „na sucho”. Po wypaleniu powstają spieki niejednorodne na skutek obecności czarno-szarych wtrąceń, co sprawia, że otrzymane pigmenty są ciemniejsze (tj. niekorzystnie odmienne) od pigmentów odniesienia otrzymanych w technologii mieszania „na mokro” (tab. 2). Różnica barwy, na którą składa się zarówno jasność (L^*), jak i chromatyczność (C^*_{ab}), zależy od rodzaju pigmentu, w szczególności od zawartości surowca kobaltowego w zestawie surowcowym. Przy małej zawartości surowca kobaltowego ($6,7\% \text{Co}_3\text{O}_4$) w składzie pigmentu C/S efekty mieszania „na sucho” są zadowalające. Świadczy o tym odpowiednia jakość barwy pigmentu, porównywalna w zakresie parametrów L^* , a^* , b^* z pigmentem wzorcowym wytworzonym w procesie mieszania na mokro: $\Delta E^*=0,49$ (tab. 2, lp. 3).

Otrzymany pigment C/S jest jednofazowy o strukturze spinelu ($\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (rys. 2, tab. 3), co przyjmuje się jako potwierdzenie

Tab. 2. Parametry barwy spinelowych pigmentów kobaltowych o zestawach surowcowych przygotowanych „na mokro” i „na sucho”.

Lp.	Symbol roboczy pigmentu	Parametry barwy				
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
1	A/M	37,25	-13,60	-10,16	16,98	1,89
	A/S	36,26	-12,27	-9,25	15,37	
2	B/M	34,86	-12,57	-3,24	12,98	1,42
	B/S	34,77	-11,75	-4,03	12,42	
3	C/M	47,52	-23,79	-4,66	24,24	0,49
	C/S	47,55	-23,74	-4,17	24,10	
4	D/M	36,89	-11,47	-15,95	19,65	2,08
	D/S	36,67	-12,59	-14,21	18,99	



Rys. 2. Dyfraktogram pigmentu C/S, którego zestaw surowcowy przygotowano przez mieszanie „na sucho”.

skuteczności mieszania zestawu surowcowego sposobem „na sucho”.

Standardowe zestawy (A, B, D) o dużym udziale Co_3O_4 (15,6–33,0% wag. – tab. 1) nie mieszają się dobrze sposobem „na sucho”. Wynikiem obróbki termicznej takich zestawów są spieki o zróżnicowanej jakości, ciemniejsze, niekiedy z obecnością ciemnoszarych wtrąceń (cętek). Z takich spieków powstaje szkliwo o barwie odbiegającej od wzorca wykonanego z pigmentów wytworzonych z tych

samych surowców mieszanych „na mokro” (tab. 2).

Skutecznym sposobem uniknięcia zaobserwowanej wady mieszania „na sucho” jest niewielka weryfikacja ilościowa składów surowcowych pigmentów kobaltowych (A, B, D).

Spśród tlenkowych modyfikatorów (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , inne) stosowanych w badaniach spiekania reakcyjnego spineli, w przypadku badanych pigmentów kobaltowych najbardziej efektywny jest tlenek glinu [17, 43, 44]. Małe ilości Al_2O_3 dodane do zestawu surowcowego mają dodatni wpływ na efektywność mieszania „na sucho” zestawu A i B. Potwierdzają to parametry barwy szklivi testowych pigmentów otrzymanych w tym procesie (tab. 4, pkt 4, 5; tab. 5, pkt 4).

W wyniku modyfikacji składu surowcowego pigmentu A tlenkiem glinu w ilości 2–3% wag. po jego wypaleniu powstaje spiek jednorodny w całej masie, ma barwę zielononiebieską i nie posiada ciemnych wtrąceń. W pigmentcie A obok CoCr_2O_4 jako fazy głównej występują niewielkie ilości Cr_2O_3 (tab. 3). Mimo to szkliwo wykonane z pigmentu A/S jest podobne do wzorcowego i spełnia ustalone kryterium jakościowe w granicach dopuszczalnej różnicy barwy $\Delta E^* < 0,70$ (tab. 4, pkt. 4, 5). Dla zestawu B optymalny udział dodatku wynosi 2,5% mas. Al_2O_3 (tab. 5, pkt. 4) i jest wprowadzany równowagowo zamiast Co_3O_4 .

Dla zestawu czteroskładnikowego D modyfikacja tlenkiem glinu okazała się niewystarczająca. W tym przypadku weryfikacja składu dotyczyła drugiego składnika – tlenku chromu(III). Przy dodatku 1% wag. Al_2O_3 ilość Cr_2O_3 została zmniejszona o 3,5% wag.

Tab. 3. Ilościowy skład fazowy spinelowych, kobaltowych pigmentów wytworzonych z modyfikowanych zestawów homogenizowanych „na sucho”.

Symbol pigmentu	Parametry barwy			Inne fazy
	Wzór chemiczny	Udział, % wag.	Parametr komórki elementarnej, a_0 Å	Wzór chemiczny, % wag.
A/S	CoCr_2O_4	94,9±0,2	8,3345±0,0001	Cr_2O_3 – 4,6±0,2 $\text{SiO}_2^{*)}$ – 0,5±0,1
B/S	$\text{Co}(\text{Cr}_{0,81}\text{Al}_{0,19})_2\text{O}_4$	73,7±0,3	8,2845±0,0009	$(\text{Cr}_{0,76}\text{Al}_{0,24})_2\text{O}_3$ – 25,9±0,3 $\text{SiO}_2^{*)}$ – 0,4±0,1
C/S	$(\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,67})\text{Cr}_2\text{O}_4$	99,3±0,1	8,3289±0,0005	$\text{SiO}_2^{*)}$ – 0,7±0,1
D/S	$(\text{Co}_{0,62}\text{Zn}_{0,38})(\text{Cr}_{0,38}\text{Al}_{0,62/2})_2\text{O}_4$	99,5±0,1	8,1938±0,0001	$\text{SiO}_2^{*)}$ – 0,5±0,1

^{*)}Faza domielona z mielników.

Tab. 4. Parametry barwy szklivi z udziałem 5% pigmentów grupy A otrzymanych z zestawów mieszanych „na sucho” z dodatkami modyfikatora.

Lp.	Oznaczenie pigmentu	Parametry barwy szklivi			
		L^*	a^*	b^*	ΔE^* (względem wzorca)
1	Wzorzec – zestaw mieszany „na mokro”	37,25	-13,60	-10,16	1,89
2	Zestaw A/S – mieszany „na sucho”	36,26	-12,27	-9,25	
3	Zestaw A/S+2% H_3BO_3	35,80	-12,96	-9,41	
4	Zestaw A/S+2% Al_2O_3	36,98	-12,97	-10,18	
5	Zestaw A/S+3% Al_2O_3	37,48	-13,41	-10,56	
6	Zestaw A/S+5% Al_2O_3	37,68	-12,85	-9,36	

Tab. 5. Parametry barwy szklivi z udziałem 5% różnych próbek pigmentu B o składzie zweryfikowanym dodatkiem tlenku glinu wprowadzonym równowagowo zamiast tlenku kobaltu.

Lp.	Opis próbki pigmentu	Parametry barwy			
		L^*	a^*	b^*	ΔE^* (względem wzorca)
1	Zestaw wymieszany „na mokro” – wzorzec	35,60	-12,05	-5,14	1,42
2	Zestaw B wymieszany „na sucho”	34,77	-11,75	-4,03	
3	Zestaw B z dodatkiem 1,5% wag. Al_2O_3	35,24	-11,99	-4,15	
4	Zestaw B z dodatkiem 2,5% wag. Al_2O_3	35,57	-11,97	-4,81	
5	Zestaw B z dodatkiem 5,0% wag. Al_2O_3	34,86	-12,77	-3,34	

Tab. 6. Parametry barwy szkliv z udziałem próbek pigmentu D o składzie surowcowym zweryfikowanym w zakresie udziału tlenku glinu i tlenku chromu.

Lp.	Opis próbek badanych	Parametry barwy			
		L*	a*	b*	ΔE*
1	Wzorzec – zestaw D wymieszany „na mokro”	36,92	-11,29	-16,68	3,34
2	Zestaw D wymieszany „na sucho”	35,86	-10,41	-13,64	
3	Zestaw D + 0,5% wag. Al ₂ O ₃	36,03	-11,19	-14,36	2,48
4	Zestaw D + 1,0% wag. Al ₂ O ₃	36,53	-11,10	-15,86	0,92
5	Zestaw D + 2,0% wag. Al ₂ O ₃	37,08	-10,97	-18,31	2,46
6	Zestaw D + 3,0% wag. Al ₂ O ₃	37,18	-10,32	-19,11	1,90
7	Zestaw D + 5,0% wag. Al ₂ O ₃	37,52	-9,65	-20,40	4,11
8	Zestaw D + 1,0% wag. Al ₂ O ₃ - 3,5% wag. Cr ₂ O ₃ ^{*)}	36,83	-11,40	-16,58	0,17
9	Zestaw D – 5,5% wag. Cr ₂ O ₃ ^{*)}	36,88	-11,54	-17,60	0,95
10	Zestaw D – 6,5% wag. Cr ₂ O ₃ ^{*)}	37,08	-11,69	-17,80	1,20

^{*)} Oznacza, że w zestawie surowcowym pomniejszono udział wagowy Cr₂O₃.

Tab. 7. Porównanie energochłonności i roboczołonności homogenizacji „na sucho” i „na mokro” jednostkowej masy zestawu surowcowego wybranego pigmentu spinelowego z udziałem kobaltu, dla urządzeń zestawionych w linii technologicznej.

Lp.	Operacja jednostkowa	Sposób mieszania			
		„mokry”	„suchy”	„mokry”	„suchy”
		Technologiczny czas operacji/roboczołonność, h		Energochłonność, kWh	
1	Przygotowanie surowców, naważanie wg receptury ^{*)}	1,0/1,0	1,0/1,0	-	-
2	Mieszanie składników zestawu w młynie kulowym, operacje pomocnicze	6,5/0,5	-	6h • 3kW=18 kWh	-
3	Suszenie zawiesiny w suszarni komorowej, elektrycznej, czynności pomocnicze	14,0/1,0	-	14h • 24kW • 0,7=235,2	-
4	Mieszanie zestawu w miazarce szybkoobrotowej, operacje pomocnicze (dwa razy po 2 minuty, przy różnych obrotach miazarki)	-	0,75/0,75	-	0,033h • 65kW=2,145kWh 0,033h • 50kW=1,65 kWh Łącznie: 3,795kWh • 3 ^{**)} =11,385 kWh
5	Mycie urządzeń	1,0/1,0	1,0/1,0	0,5h • 3kW= 1,5kWh	-
	Razem	22,5/3,50	2,75/2,75	254,70 kWh	11,39 kWh

^{*)} Do młyna i mieszania „na mokro” dozowany był zestaw w całości. Równoważna ilość zestawu do mieszania „na sucho” była dzielona na trzy porcje.

^{**)} Do wymieszania całej masy zestawu proces powtarzany był trzykrotnie.

Przeprowadzone badania procesu homogenizacji „na sucho” zestawów surowcowych niebieskozielonych spinelowych pigmentów zawierających (obok tlenku glinu i cynku) tlenek kobaltu i tlenek chromu o specyficznych właściwościach fizycznych (klejące się proszki) dowiodły możliwości otrzymania produktów zgodnych z wzorcowymi pigmentami otrzymywanymi przez mieszanie w tradycyjnym młynie „na mokro”. Zmiana w sposobie przygotowania zestawów surowcowych jest związana z określonym obniżeniem kosztów wytwarzania tych pigmentów jako konsekwencja zmniejszenia energochłonności w wyniku wyeliminowania procesu suszenia (tab. 7).

W wyniku homogenizacji składników „na sucho” powstaje jednorodna mieszanina napowietrzona i spulchniona, którą po umieszczeniu w osłonach ogniotrwałych poddaje się obróbce termicznej. Otrzymany spiek ukształtowany do postaci porowatych brykietów łatwo daje się kruszyć, rozdrabniać i mielić w kolejnym etapie procesu technologicznego. Efektywność mielenia takiego spieku jest wyższa niż spieku pochodzącego z tradycyjnego sposobu mieszania „na mokro”, co przynosi dodatni efekt ekonomiczny. Wyniki mielenia w jednakowym czasie wybranych spieków przedstawione w tabeli 8 wskazują na znaczące różnice uziarnienia pigmentów otrzymanych różnymi metodami.

Tab. 8. Uziarnienie pigmentów różniących się sposobem przygotowania zestawu surowcowego do wypalania, mielonych w jednakowych warunkach.

Symbol pigmentu	Uziarnienie pigmentów d_{50} , μm różniących się sposobem przygotowania zestawu surowcowego		Różnica barwy ΔE*szkliv wykonanych z pigmentami o przedstawionych właściwościach
	„na mokro”	„na sucho”	
A	4,10	5,10	1,10
B	4,81	7,10	2,41
C	3,08	3,38	0,62
D	4,90	7,10	2,59

4. Podsumowanie

Pod warunkiem niewielkiej modyfikacji ilościowego składu surowcowego można wykonać „na sucho” homogenizację zestawów surowcowych zawierających tlenek chromu i kobaltu z wykorzystaniem miazarki szybkoobrotowej (MDJ). Stopień homogenizacji zestawu uzyskiwany w tym urządzeniu zapewnia otrzymanie spieków

spinelowych pigmentów kobaltowych o kolorystyce zgodnej z pigmentami wzorcowymi, które są wykonywane metodą ceramiczną „na mokro”. Homogenizacja zestawu surowcowego „na sucho” prowadzi do skrócenia czasu i obniżenia kosztów wytwarzania pigmentu, a to wpływa na uatrakcyjnienie handlowej oferty cenowej pigmentu.

Wypalanie zestawu homogenizowanego „na sucho” daje spiek niezbyt twardy, o jednorodnej barwie, który charakteryzuje się lepszą efektywnością mielenia niż spiek otrzymany z zestawu mieszanego „na mokro”.

LITERATURA

- [1] *Industrial Inorganic Pigments*, ed. G. Buxbaum, 2. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 1998
- [2] Orgel L.E., *Wstęp do chemii metali przejściowych. Teoria pola ligandów*, PWN, Warszawa 1965
- [3] Pišč I.V., Maslennikova G.N., *Keramičeskie pigmenty*, Vyšejšaja Škola, Mińsk 1987
- [4] *DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxides Inorganic Colored Pigments*, 2. ed., Dry Color Manufacturers Association, Arlington 1982
- [5] Alarcón J., Escríbano P., Marin R.M., *Pigments with Spinel Structure*, „British Ceramic Transaction and Journal” 1985, Vol. 84, No. 5, s. 172–175
- [6] Tumanov S.G., Pyrkov V.P., Bystrikov A.S., *Polučenije keramičeskich pigmentov špinel'noĝo tipa*, „Steklo i Keramika” 1969, nr 4, s. 30–31
- [7] Eppler R.A., *Inverse Spinel Pigments*, „Journal of the American Ceramic Society” 1983, Vol. 66, No. 11, s. 794–901
- [8] Lazău I., Păcarariu C., Becherescu D., *Aspects regarding the formation of the spinel phase in the MeO-Al₂O₃ and MeO-TiO₂ system*, „Key Engineering Materials” 1997, Vols. 132–136, s. 65–68
- [9] Ščerbina N.F., Kočetkova T.W., Grišin N.N., *Sintez keramičeskich pigmentov špinel'noĝo tipa i glazurej na ich osnowie*, „Steklo i Keramika” 2013, nr 9, s. 17–21
- [10] Dziubak C., Pieczarowski H., Mońko B., *Wpływ temperatury syntezy i ilości mineralizatora na barwę i parametry komórki elementarnej spinelu cynkowo-chromowo-glinowego*, „Szkło i Ceramika” 1983, nr 1, s. 17–19
- [11] Dziubak C., *Minerały syntetyczne do barwienia wyrobów ceramicznych*, „Ceramika” 2000, Vol. 60, s. 383–387
- [12] Budnikov P.P., Ginstling A.M., *Kilka uwag o badaniach nad mineralizatorami*, „Cement, Wapno, Gips” 1955, nr 4, s. 67–74
- [13] Dziubak C., *Specyficzne właściwości mineralizatorów*, „Szkło i Ceramika”, 2006, nr 6, s. 10–15
- [14] Dziubak C., *Rola mineralizatorów w procesie wytwarzania pigmentów ceramicznych*, „Szkło i Ceramika” 2004, nr 5, s. 8–11
- [15] Trojan M., *Synthesis of a Green-Blue Zirconium Silicate Pigment*, „Dyes and Pigment” 1990, No 14, s. 9–22
- [16] Dziubak C., *Wpływ warunków wytwarzania na barwę spinelowych pigmentów kobaltowo-chromowych*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 131–139
- [17] Dziubak C., *Intensyfikacja procesu spiekania tworzyw ceramicznych – przegląd*, „Prace ICiMB” 2017, nr 30, s. 7–56
- [18] Sedelnikova M.B., Pogrebenkov W.M., Lisejko N.W., Por'atenko W.W., *Niestechiometričeskie reakcji polučenija keramičeskich pigmentov*, „Steklo i Keramika” 2011, nr 3, s. 8–11
- [19] Pišč I.V., Rotman T.I., Romanienko Z.A., *Keramičeskie pigmenty na osnowie kaolina*, „Steklo i Keramika” 1986, nr 7, s. 25–26
- [20] Dziubak C., Pieczarowski H.: *A new technology of manufacturing a beige ceramic dye*, „Polish Technical Review” 1984, nr 4, s. 21–22
- [21] Dziubak C., Rutkowski R., Gebel R.: *Niekonwencjonalne metody wytwarzania pigmentów ceramicznych*, „Ceramika” 2003, vol. 80, s. 181–187
- [22] Gruszka B., Siwulski S., Grzyb E., *Synteza pigmentów spinelowych metodą współstrącania*, „Ceramika” 2008, Vol. 103, s. 1351–1356
- [23] Pišč I.V., Radion E.V., *Ispol'zovanie metoda osaždenija pri sinteze keramičeskich pigmentov*, „Steklo i Keramika” 2005, nr 6, s. 37–39
- [24] Păcarariu C., Ștefănescu M., Lazău I., Bîrzescu M., *Spinel pigments in the ZnO-CoO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system prepared from organometallic precursors*, „Key Engineering Materials” 1997, Vols. 132–136, s. 113–116
- [25] Cho W.S., Kakihana M., *Crystallization of ceramic pigment CoAl₂O₄ nanocrystals from Co-Al metal organic precursor*, „Journal of Alloys and Compounds” 1999, No. 287, s. 87–90
- [26] Dziubak C., *Fizykochemiczne podstawy syntezy ceramicznych pigmentów cyrkonowych*, „Ceramika” 2012, Vol. 112, Kraków
- [27] Dziubak C., Kycia H., Pieczarowski H., *Low Cost Production of Ceramic pigments*, „Industrial Ceramics” 1987, Vol. 7, No. 4, s. 205–206
- [28] Pišč I.V., Popowska I.F., Radion E.V., *Sintez pigmentov na osnowie sistemy CuO-Cr₂O₃-Al₂O₃ metodom osaždenija*, „Steklo i Keramika” 1999, nr 10, s. 23–25
- [29] Pišč I.V., Radion E.V., *Ispol'zovanie metoda osaždenija pri sinteze keramičeskich pigmentov*, „Steklo i Keramika” 2005, nr 6, s. 37–39
- [30] Pišč I.V., Radion E.V., Sokolovskaja D.M., Popowska I.F., *Pigment na osnowie sovместno osaždennych ĝidroksidov chroma i medi(II)*, „Steklo i Keramika” 1996, nr 7, s. 21–23
- [31] Sales M., Valentin C., Alarcón J., *Cobalt aluminate spinel-mullite composites synthesized by sol-gel method*, „Journal of the European Ceramic Society” 1997, No. 17, s. 41–47
- [32] Paškov G.L., Sajkova S.W., Pantelejeva M.W., Linok E.W., Korol'kova I.W., *Anionoobmennij sintez nikel'sodieržaščich pigmentov špinel'noĝo tipa*, „Steklo i Keramika” 2014, nr 2, s. 19–22
- [33] Paškov G.L., Sajkova S.W., Pantelejeva M.W., Linok E.W., Samoilo A.S., Bondarenko G.N., *Anionoobmennij sintez kobal'tsodieržaščich pigmentov špinel'noĝo tipa*, „Steklo i Keramika” 2013, nr 6, s. 28–31
- [34] Ocaña M., Gonzáles-Elípe A.R., Andrés-Vergés M., Tartaj P., Serna C.J., Orera V.M., *Preparation by Hydrolysis of Aerosols and colour Properties of Cr-Doped and Co-Doped Zircon Powders*, „Journal European Ceramic Society” 1998, Vol. 18, No. 7, s. 821–830
- [35] Xanthopoulou G.G., *Self-Propagating SHS of inorganic pigments*, „The American Ceramic Society Bulletin” 1998, July, s. 87–96
- [36] Radiševskaja N.I., Kasackij N.G., Čapskaja A.Ju., Lepakova O.K., Kitler V.D., Najborodenco Ju.S., Vereščagin V.V., *Samorasprostranijuščijsja vysokotemperaturnyj sintes pigmentov spine'noĝo tipa*, „Steklo i Keramika” 2006, nr 2, s. 20–24
- [37] Janackovic Dj., Jokanovic V., Kostic-Gvozdenovic Lj., Cirjakovic R., Petrovic-Prelevic I., Uskokovic D., *Synthesis of spinel powders by the spray pyrolysis method*, „Key Engineering Materials” 1997, Vols. 132–136, s. 197–200
- [38] Bozadgiev L., Dimova T., Pavlov R., Doinov M., *Synthetic Spinel*, „Interceram” 2006, Vol. 55, [3], s. 158–161
- [39] Li W., Li J., Guo J., *Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl₂O₄ spinel powder by low temperature combustion*, „Journal of the European Ceramic Society” 2003, No. 23, s. 2289–2295
- [40] Radiševskaja N.I., Čapskaja A.Ju., Kasackij N.G., Lepakova O.K., Kitler V.D., Najborodenco Ju.S., Vereščagin V.V., *Sintez nikel'sodieržaščich pigmentov špinel'noĝo tipa v režimie ĝorenia*, „Steklo i Keramika” 2009, nr 1, s. 13–14
- [41] Ianoș R., Muntean E., Păcarariu C., Lazău I., Băndas C., Delinescu G., *Combustion synthesis of a blue Co-doped zinc aluminate near-infrared reflective pigment*, „Dyes and Pigment” 2017, No. 142, s. 24–31
- [42] Chamyani S., Salehirad A., Oroujzadeh N., Fateh D.S., *Effect of fuel type on structural and physicochemical properties of solution combustion synthesized CoCr₂O₄ ceramic pigment nanoparticles*, „Ceramics International” 2018, No. 44, s. 7754–7760
- [43] Dziubak C., *Wpływ wybranych parametrów technologicznych na jakość pigmentów ceramicznych*, „Materiały Ceramiczne” 2016, Vol. 68, nr 4, s. 4–8
- [44] Dziubak C., *Pigmenty Ceramiczne – wytwarzanie i stosowanie*, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole – Warszawa 2016
- [45] Kvjatkovskaja K.K., Zażygin A.G., Kosorukova E.S., *Keramičeskie kobal'tovye pigmenty*, „Steklo i Keramika” 1987, nr 4, s. 21–22
- [46] Wen W., Yao J.C., Luo Y., Lai L.L., Wu J.M., *Synthesis of an intensive blue pigment with low cobalt content*, „Ceramics International” 2018, No. 44, s. 4381–4384