

利用余热烧制稀土无机颜料

金贞玉¹, 邹国华^{2*}, 张鹏¹

(1. 江西省科学院, 江西 南昌 330096; 2. 江西省建材科研设计院, 江西 南昌 330001)

摘要: 为了降低无机稀土颜料的使用成本, 利用低温快烧墙地砖生产线油烧辊道窑余热进行颜料合成; 以合成镨钇黄颜料为例, 利用通用色差仪对最后所得产品进行色调测定。结果表明: 矿化剂、烧成温度和烧成气氛对颜料的合成非常敏感, 而原材料粒度、配比和合成保温时间相对影响较小; 通过调整复合矿化剂, 富含硅量的配方可在辊道窑冷却带预留孔 700℃ 预烧, 950℃ 恒温烧结 2 h, 合成了镨英石系稀土无机颜料。

关键词: 镨英石; 稀土; 无机颜料; 工业余热; 烧结

中图分类号: TQ620.6+2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0093-03

Firing of rare earth inorganic pigment using waste heat

JIN Zhen-yu¹, ZOU Guo-hua^{2*}, ZHANG Peng¹

(1. Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China;

2. Jiangxi Scientific Research Institute of Building Materials, Nanchang 330001, China)

Abstract: In order to reduce the cost of inorganic rare earth pigments, pigment synthesis can be performed by using the residue heat from oil burning roller hearth kiln with the low temperature fast firing ceramic tile production line. With the synthesis of praseodymium zirconium yellow pigment as an example, the tone of the products is determined by the general color difference meter. The results show that mineralizer, sintering temperature and sintering atmosphere are very sensitive to synthesis of pigment. In contrast, the particle sizes of raw materials, ratio and the synthesis time have relatively less effect. By adjusting the compound mineralizer, a mixture of the rich silicon formula leads to the formation of zircon rare earth inorganic pigment when they are preheated at 700℃ and sintered at 950℃ for 2 hours.

Key words: zircon; rare earths; inorganic pigment; Industrial waste heat; sinter

无机颜料涵盖元素类(含单质金属氧化物)、复合物金属氧化物类、硫化物类、络酸盐类、钒酸盐类、氰酸盐类和硅酸盐类^[1]。其中,在硅酸盐类颜料中,硅酸锆(镨英石)为基础的颜料因具有高熔点和折射率、低膨胀系数和热导率以及优良的化学稳定性,生产合成条件相对较低等,应用相对较广。

无论是固溶体型还是包裹型镨英石系颜料都是以镨英石晶体为最终基体,镨英石晶体具有耐化学腐蚀性强、热稳定性好、耐候性及耐温变性高等优异性能,稀土镨英石系颜料与普通无机颜料相比,颜色更柔和、更纯正、更稳定,色饱和度和光洁度更高^[2],且无毒无害,稀土离子高折射率和镨英石晶体的高折射率相辅相成,赋予颜料颜色鲜艳且遮盖力强等特性。

在有复合矿化剂存在的前提下,稀土镨英石系颜料可在 900~950℃ 保温 2 h 后形成^[3],反应要求升温段为氧化性气氛,保温段为中性或微还原性气氛。为了进一步降低镨英石系颜料的合成成本,可利用低温快烧墙地砖生产线油烧辊道窑冷却带预留孔进行烧制,利用余热合成所需产品。

笔者以合成镨英石系镨钇黄颜料为例,在江西某陶瓷厂低温快烧墙地砖生产线油烧辊道窑第 6[#]、7[#]预留孔进行烧制,取得较好效果。

1 试验部分

1.1 主要原材料和试验/检测设备

325 目二氧化锆粉末(ZrO₂-021),辽宁锦州海鑫金属材料有限公司生产;325 目石英粉,江西宁都县晶晶石英砂加工厂生产;氧化镨粉末(Pr₆O₁₁),赣州科明锐有色金属材料有限公司生产;高效矿化剂,自制。

电子天平(E1200Y-2),广州市华智仪器仪表有限公司生产;实验滚筒球磨机(QM-2),长沙天创粉末技术有限公司生产;实验室破碎机(EP-100×60),鹤壁市金汇煤质分析仪器有限公司生产;通用色差仪(NR10QC),深圳市三恩驰科技有限公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 基本配方

镨钇黄颜料基本配方见表 1。

收稿日期:2013-12-17

作者简介:金贞玉(1964-),女,硕士,助理研究员,研究方向为化工材料和特种涂料,0791-88177783,937834581@qq.com;邹国华(1964-),男,大学本科,高级工程师,通讯联系人,909966379@qq.com。

表 1 锆黄颜料基本配方

名称	氧化锆	石英粉	氧化镨	高效矿化剂 A	高效矿化剂 B
配比(ω)/%	58	30	5	2	5

1.2.2 加工过程

按比例称取原料并加入球磨坛(原料均过 325 目筛)^[4],加入适量水,在对辊机上滚动 1 h 左右,取出,成泥状倒入黏土匣钵内,烘干,压紧,封盖,放入辊道窑 7[#]预留孔煅烧 1 h,取出,快速放入 6[#]孔继续煅烧 2 h;取出,趁热倒入冷水中水裂冷却,粗洗,烘干后倒入实验室破碎机中进行破碎,倒出,换水洗涤,直至水清澈透明为止;倒入干净球磨坛,于对辊机上滚动 1 h 左右,取出,过 325 目筛,筛下物干燥、表面处理后备用,筛上物在下批次重新研磨。

1.3 性能测试

取普通白色乳胶漆,按 $m(\text{乳胶漆}):m(\text{色料})=100:5$ 的比例加入经过干燥的色料,搅拌均匀(如有沉淀,可适当加些增稠剂调整),涂刷到样片上,待干燥后可用通用色差仪检测,通过对比样片数据,可确定最佳配方和生产工艺。

2 结果与讨论

2.1 配方修正

由于存在原材料、温度、气氛和合成工艺等方面的差异,所以必须对基本配方进行修正,以提高生产率和产品质量,为此,做了 6 组配方,并用通用色差仪测试(见表 2、表 3)。

表 2 实验配方 ω /%

配方	氧化锆	石英粉	氧化镨	高效矿化剂 A	高效矿化剂 B
1 [#]	62	30	5	1	2
2 [#]	60	30	5	2	3
3 [#]	58	30	5	2	5
4 [#]	58	30	5	2	5
5 [#]	56	28	6	2	8
6 [#]	53	28	8	3	8

表 3 CIE L* a* b* 参数测试数据

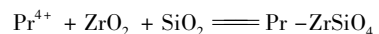
	L	a	b	说明
1 [#]	92.16	-3.96	+19.28	非常淡的黄色
2 [#]	91.56	-4.77	+21.95	非常淡的黄色
3 [#]	90.78	-7.14	+45.55	杏黄色
4 [#]	89.23	-6.25	+64.76	亮黄色
5 [#]	89.27	-5.88	+36.06	淡黄色
6 [#]	91.11	-7.32	+13.43	浅黄色

从表 3 可见,①1[#]、2[#]和 5[#]分别加大了氧化锆和矿化剂的量,但还不能得到合格的产品,这是因为在合成锆英石(ZrSiO_4)晶体的过程中,有少量 SiO_2 因生成 Na_2SiO_3 而消耗掉,另有少量 SiO_2 因生成 SiF_4 而挥发掉了,这样,造成颜料合成时 ZrO_2 的富有,真正合成的 $\text{Pr}-\text{ZrSiO}_4$ 颜料较少。另外,过多的 ZrO_2 还会冲淡颜料的发色,因此,配方中添加过量 SiO_2 还是合理的,另外,矿化剂 B 过多易造成 Pr^{4+} 还原为 Pr^{3+} ,对显色不利。②3[#]、4[#]为合理的 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 比值,矿化剂添加总量也合适,4[#]配方中提高了高效矿化剂 A 的含量,结果显现出的黄色很纯正、很亮丽,因此,4[#]配方是最佳配方。③6[#]是在 3[#]和 4[#]的基础上加大了 Pr_6O_{11} 的比例,但最后所得的颜色反而变浅,这说明,对于锆英石系颜料来说,着色强度并不是随着着色剂的增加而增强。有资料显示^[5],添加质量分数为 3% 的 Pr , Pr^{4+} 保留在锆英石晶格的量占 90% 以上,已达最大;当 Pr 的添加质量分数达 10% 时,会出现 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶相,锆英石相晶体反而会减少,所以,考虑到原料纯度和烧成损失,配方组成中添加质量分数为 5% 的 Pr_6O_{11} 时,颜料的色度已达到最高值,过多的加入量对颜料的着色强度反而有害。

2.2 烧成工艺

江西某陶瓷厂低温快烧墙地砖生产线油烧辊道窑长 42 m,预热带温度为 1 050 ~ 1 100 $^{\circ}\text{C}$,烧成带温度为 1 150 ~ 1 170 $^{\circ}\text{C}$,冷却带急冷段温度为 1 150 ~ 920 $^{\circ}\text{C}$,缓冷段温度为 920 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$,窑内气氛为中性或微氧化性,为便于处理事故而在窑两侧设置了 7 个预留孔,第 1[#]、2[#]预留孔在预热带,温度为 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 080 $^{\circ}\text{C}$,第 3[#]、4[#]预留孔在高温保温带,温度均为 1 170 $^{\circ}\text{C}$,第 5[#]、6[#]预留孔在冷却带急冷段,温度分别为 1 100、950 $^{\circ}\text{C}$,第 7[#]预留孔在冷却带缓冷段,温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右。正常情况下,这些预留孔都是用保温砖松堵塞,偶尔开启,窑内的温度和气氛不会产生较大波动,不会影响正常生产,特别是在冷却带,影响正常生产的可能性更小。考虑到 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个 Pr^{4+} 大量进入 ZrO_2 晶格过程,950 $^{\circ}\text{C}$ 有一个 ZrSiO_4 晶体发育完善的过程,所以,可以利用 6[#]、7[#] 预留孔配合完成色料的合成。

锆黄颜料的基本合成反应方程式为:



在没有矿化剂存在的情况下,该反应式需在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上,保温 4.5 h 才能完全发生相变反应^[6],然而,随着温度上升,假立方型的 Pr_6O_{11} 会逐

渐转变为萤石型的 PrO_2 , 继而进行复杂的氧化分解, 使得进入 ZrSiO_4 晶格中的 Pr^{4+} 的质量分数少于 2%, 最后所得的颜料呈色非常淡, 且很不稳定。

在有矿化剂存在的前提下, 该反应所需的温度可大大降低, 特别地, 当添加一种高效复合矿化剂时, 由于反应过程为气相迁移, 接触面大, 反应晶相细微, 合成温度可下降至 950°C 左右^[7-8], 并且, 复合矿化剂还能产生协同显色和局部保护性气氛作用。

大致的升温曲线如图 1 所示。

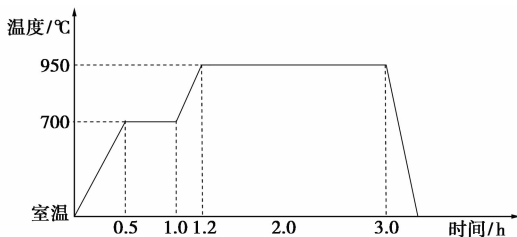


图 1 烧成曲线

2.3 烧成温度的影响

为了测试最佳烧成温度, 按上述最佳配方做了 5 组试样放置窑的不同温度段烧成, 将所得的颜料配成测试样块, 用通用色差仪进行测试, 所得结果见表 4。

表 4 不同烧成温度对颜料呈色的影响

序号	温度/ $^\circ\text{C}$	L^*	a^*	b^*	说明
1 [#]	700(7 [#] 孔)	92.36	-3.96	+18.87	非常淡的黄色, 色料疏松
2 [#]	850	89.96	-4.12	+25.56	杏黄色, 色料烧结
3 [#]	950(6 [#] 孔)	86.32	-6.76	+51.35	鲜黄色, 色料烧结
4 [#]	1050	78.24	-5.14	-35.07	暗浅黄, 色料结块
5 [#]	1170(5 [#] 孔)	80.03	-9.12	-21.57	非常淡的暗黄色, 色料结块

从表 4 可见, 随着温度上升, 合成的锆英石晶体逐渐增多, 并生成了越来越多的 $\text{Pr}-\text{ZrSiO}_4$, 到 950°C 左右达到最大值; 后又随着温度升高, 颜色逐渐偏淡, 并且色料结块严重, 呈色发暗。这说明温度太高, 会因某些物质(如 SiF_4)挥发损失, 以及假立方型的 Pr_6O_{11} 逐渐转变为萤石型的 PrO_2 后, 进行了复杂的氧化分解, 导致过火, 颜料呈色能力减弱。

2.4 烧成气氛的影响

从锆黄颜料的合成原理可知, 首先, 假立方型的 Pr_6O_{11} 只有在氧化气氛下才能逐渐转变为萤石型的 PrO_2 , 然后, Pr^{4+} 离子在复合矿化剂的作用下才能进入 ZrSiO_4 晶格, 并取代 Zr^{4+} , 形成 $\text{Pr}-\text{ZrSiO}_4$ 畸变晶体而呈现鲜黄色, 但生成的 PrO_2 在高温下有继续

进行复杂的氧化反应并分解为 Pr^{3+} 离子的趋势, 此时就需要复合矿化剂在颜料表面形成中性或微还原性气氛保护层, 阻止 PrO_2 继续分解, 提高产物中 Pr^{4+} 离子的质量分数, 从而进一步提高颜料的着色强度和色泽的鲜艳程度。

3 结论

(1) 陶瓷厂墙地砖生产线油烧辊道窑在冷却带一般都留有预留孔, 前段预留孔的温度一般可达 $700\sim 950^\circ\text{C}$ (低温快烧型), 气氛为中性或微氧化性, 利用该段 700°C 处预留孔预烧, 950°C 处预留孔烧制锆英石系稀土颜料比较成功, 既利用了窑炉余热, 又为厂家降低了生产成本。

(2) 锆英石系稀土颜料在合成时, 能与与锆离子半径相近的稀土发色离子熔入晶格, 引起晶格畸变, 形成带色烧体, 只要稳定控制好原材料的纯度、使用量、烧成温度、气氛和保温时间等要素, 通过引入不同的稀土发色离子就可合成以红、绿、蓝为基色的所有颜料^[9]。

(3) 通常情况下, 锆英石系稀土颜料的合成需在 1500°C 以上才能缓慢进行, 因此, 需要一种矿化剂将合成温度降低并在产品表面形成一层保护层。实验证明, 在合成锆黄黄色料时, 用单一化合物作矿化剂时, NaF 的作用最有效, 而采用复合矿化剂 ($\text{NaF} + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$), 并使其添加质量为总质量的 7% 时, 不但降低了合成温度, 还能降低 Pr_6O_{11} 的用量, 并使得颜料呈色鲜艳纯正, 色饱和度更高。

参考文献

- [1] 孙军, 孟磊, 周琼辉, 等. 环保型无机颜料的现状和前景[J]. 涂料技术与文摘, 2012, (9): 8-10.
- [2] 陈荣, 李屹, 吴兵. 稀土材料的应用现状及发展前景[J]. 化学工程与装备, 2011, (10): 157-158.
- [3] 周艳华, 虞澎澎, 彭永烽, 等. 硅酸锆粉体的制备及其研究进展[J]. 江苏陶瓷, 2008, 41(3): 5-8.
- [4] 杨军. 氧化锆原料对锆系色料的影响[J]. 佛山陶瓷, 2005, 107(11): 16-17.
- [5] 陈建利, 郝先库, 赵永志, 等. 稀土黄色颜料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2012, (8): 1-3.
- [6] 康厚军, 王晓丽, 张东, 等. 锆英石微粉高温固相合成研究[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(3): 332-335.
- [7] 曹坤武, 郭旭虹, 高彦峰, 等. $\text{Pr}-\text{ZrSiO}_4$ 颜料(锆黄)的两步法合成与表征[J]. 无机材料学报, 2012, (9): 984-990.
- [8] 徐建华. 溶胶凝胶法制备硅酸锆基稀土颜料的研究[J]. 陶瓷, 2009, (9): 39-40, 45.
- [9] 余端略. 稀土元素的发色原理及在陶瓷颜料中的应用[J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13(2): 33-34. ■