



ОПИСАНИЕ КЪМ СВИДЕТЕЛСТВО
ЗА РЕГИСТРАЦИЯ
НА ПОЛЕЗЕН МОДЕЛ

(51) Int.Cl.
С 09 С 1/00
С 01 G 25/02
С 03 С 1/04

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 5236
(22) Заявено на 19.02.2021
(24) Начало на действие
на регистрацията от: 19.02.2021

Приоритетни данни

(45) Отпечатано на 31.12.2021
(46) Публикувано в
бюлетин № 202112.2 на 31.12.2021
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №
(66) Трансформирано от:
(67) Паралелно на:

(73) Притежатели (и):

**ИРЕНА ГЕОРГИЕВА МАРКОВСКА-МИНОВА,
8005 БУРГАС, К-С "СЛАВЕЙКОВ", БЛ. 17, ВХ. 1
ФИЛА СЛАВОВА ЙОВКОВА, 8000 БУРГАС,
К-С "БРАТЯ МИЛАДИНОВИ", БЛ. 1А, ВХ. 1,
ЕТ. 7, АП. 13
ЦВЕТАН ИВАНОВ ДИМИТРОВ, РАЗГРАД,
УЛ. "МЕЛНИК" 6
ДИМИТЪР ВАСИЛЕВ ГЕОРГИЕВ, 8005 БУРГАС,
К-С "СЛАВЕЙКОВ", БЛ. 103, АП. 2**

(72) Изобретател(и):

**Ирена Георгиева Марковска-Минова
Фила Славова Йовкова
Цветан Иванов Димитров
Димитър Василев Георгиев**

(74) Представител по индустриална собственост:

(86) № на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

**(54) ЛИЛАВ ЦИРКОНОВ КЕРАМИЧЕН
ПИГМЕНТ ОТ ОТПАДЪЧНИ ОРИЗОВИ
ЛЮСПИ**

(57) Полезният модел се отнася до получаването на керамичен пигмент на цирконова основа, използвайки като суровина отпадъчни оризови люспи от производството на ориз. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури за плочки в керамичната промишленост. Лилав пигмент с основна кристална фаза циркон - $ZrSiO_4$ е получен посредством твърдофазен синтез. Като източник на ZrO_2 е използван чист ZrO_2 , а като източник на SiO_2 е използвана пепел от отпадъчни оризови люспи. Изходните суровини, към които са прибавени 0,1 т.ч.

хромофор от Co_3O_4 и 0,06 т.ч. минерализатор от NH_4Cl , са претеглени в количество от 100 g с точност до 0,1 g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница на сухо. Контролът над смилането е осъществен чрез преминаване на шихтата през сито № 0,05 - 13900 отв./ cm^2 . Пигментът е изпечен при температури 1000°C, 1100°C и 1200°C в муфелна пещ при атмосфера въздух в покрит порцеланов тигел и изотермична задръжка от 3 h.

1 претенция, 4 фигури

(54) ЛИЛАВ ЦИРКОНОВ КЕРАМИЧЕН ПИГМЕНТ ОТ ОТПАДЪЧНИ ОРИЗОВИ ЛЮСПИ

Област на техниката

Полезният модел се отнася до получаването на керамичен пигмент на цирконова основа, използвайки като суровина отпадни оризови люспи от производството на ориз. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури за плочки в керамичната промишленост.

Предшестващо състояние на техниката

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда ѝ придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на високи температури, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината.

Тези цветни неорганични вещества са с висок коефициент на пречупване на светлината, неразтворими във вода, органични разтворители и свързващи материали, но имат способността да се диспергират в тях, като ги оцветяват с определен цвят.

Оцветяването на пигмента възниква благодарение на избирателното поглъщане от кристалната му решетка, на светлинни вълни с определена дължина на вълната. В резултат на това пигментите се оцветяват в цвят, който допълва поглънатия. В пигментите най-често носители на цвета са хромофорите. Това са атоми и атомни групировки, които имат способността да придават един или друг цвят на веществата, в чийто състав се намират. При използване на определен пигмент появяването на желания цвят зависи и от характера на използвания носител - основа (маса, глазура, флюс), температурата (повечето пигменти са стабилни до определена температура) и характера на газовата среда при изпичането. Появяването на голямо количество разнообразни керамични пигменти е предизвикало необходимостта от тяхната рационална класификация.

По произход пигментите са природни и синтетични. Природните се получават при механична обработка на ярко оцветени руди, глини и други природни суровини. Синтетичните пигменти се получават в резултат на сложни физикохимични процеси.

Въз основа на цвета пигментите се делят на две основни групи: ахроматични и хроматични. Към ахроматичните спадат - бели, сиви, черни, а към хроматичните - всички цветни пигменти.

В зависимост от вида на йона, който придава цвета (хромофора) пигментите биват: железни, ванадиеви, хромни, никелови, кобалтови, медни, празеодимови и др.

В зависимост от броя на участващите в състава им компоненти пигментите биват прости и сложни. Простите пигменти са оксиди или соли на някои метали, а сложните пигменти се получават чрез реакции между няколко оксида или соли под въздействието на високи температури.

В зависимост от температурната устойчивост пигментите се делят на подглазурни и надглазурни. Когато се използват подглазурни пигменти изделията се декорират преди да се глазират, след което се нанася прозрачната глазура и се провежда изпичането. В този случай палитрата на цветове е ограничена, поради високата температура на изпичане и тези пигменти се използват главно при фаянса.

Надглазурните пигменти се нанасят върху глазурата и затова е необходимо допълнително изпичане при температура в интервала 560-850°C. Сравнително ниската температура позволява използването на по-богата палитра от цветове. Но тези пигменти не са защитени от глазурата и са сравнително нетрайни спрямо механични и химични въздействия.

Механизмът на образуване на керамичните пигменти и тяхната разнообразна цветова гама се дължат на вграждането на йони на преходните и редкоземни елементи в кристалната решетка на различни съединения, които се явяват акцептори, тоест приемат цветния йон. Образуването на нови кристални структури се осъществява най-често чрез твърдофазни реакции, протичащи при високи температури.

Като източник на SiO₂ за синтеза на пигменти сме използвали пепел от окислени оризови люспи. Силициевият оксид е един от най-важните неорганични продукти от преработката на оризови люспи. Пепелта, добита при изгаряне на изходните люспи съдържа значително количество силициев диоксид - между 87 и 97% [1-4].

Използваните оризови люспи представляват технологичен отпадък от преработката на ориз сорт "Краснодарски 24", отглеждан в България. Оризовите люспи, отделящи се при преработване на арпата, имат дъговидна форма с приблизително следните размери: около 8 mm дължина, 2-3 mm ширина и около 0,10-0,15 mm дебелина. Изследваните люспи съдържат главно органична маса и неорганична част, състояща се основно от SiO₂ (~20%) и 5.5% смес от следните оксиди: CaO, Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MnO₂, както и следи от Cu и Pb. Тези съпътстващи SiO₂ оксиди, играят ролята на минерализатори при синтезиране на пигментите.

Техническа същност на полезния модел

Целта на настоящия полезен модел е да се създаде керамичен пигмент на цирконова основа, използвайки като суровина окислена пепел от отпадни оризови люспи. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури в керамичната промишленост.

Предлаганата разработка ще даде възможност да се решат значителни екологични проблеми като се оползотворяват оризови люспи в керамични пигменти.

Лилав пигмент с основна кристална фаза циркон - ZrSiO₄ е получен посредством твърдофазен синтез. Като източник на ZrO₂ е използван чист ZrO₂, а като източник на SiO₂ е използвана пепел от отпадъчни окислени оризови люспи.

Органичната маса на люспите е формирана от целулоза, лигнин и хемицелулози [5]. Разпределението между органичната и неорганичната част в оризовите люспи, отнесено към сухата маса е приблизително следното (таблица 1).

Таблица 1.

Съотношение между съставките в люспите

Съставка	Количество, mass. %
Целулоза	38
Лигнин	22
Хемицелулози	18
Неорганични оксиди	22

Изходните суровини, към които са прибавени 0,1 т. ч. хромофор от Co_3O_4 и 0,06 т.ч. минерализатор от NH_4Cl , са претеглени в количество от 100 g с точност до 0,1 g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница на сухо. Контролът над смилането е осъществен чрез преминаване на шихтата през сито № 0,05 - 13900 отв./ cm^2 .

Пигментът е изпечен при 1000°C, 1100 и 1200°C в лабораторна муфелна пещ при атмосфера въздух в покрит порцеланов тигел и изотермична задръжка от 3 h при максималната температура на изпичане.

На фиг. 3 е представена дифрактограма на керамичен пигмент, синтезиран при 1000°C, 1100°C и 1200°C с използването на окислени оризови люспи.

Структурата на пигмента е изследвана с помощта на електронно-микроскопска спектроскопия - SEM (фиг. 4). Пигментът, съдържащ Co^{2+} и синтезиран при 1100°C, съдържа два вида кристали с размери 2-3 μm и до 7-8 μm .

Пояснение на приложените фигури

На фиг. 1 (A, B) са представени снимки на изгорени във въздушна среда оризови люспи, с по-голямо (фиг. 1A) и по-малко (фиг. 1B) увеличение.

На фигура (2 a-f) са дадени резултатите от PCA на люспи, изгорени в азотна и въздушна среда. Чрез този метод е проследена промяната в структурата на оризовите люспи, вследствие изгарянето им при различни температури в окислителна и инертна атмосфера (фиг. 2 a-f).

От двете снимки на фиг. 1 се вижда, че след отделяне на органиката в люспата остава основно неорганичната маса, формираща силициево-кислородния скелет. Силициево-кислородният скелет (Si-O-Si), който изгражда окислената люспа особено ясно се вижда на фиг. 1B.

Проведените изследвания с PCA (фиг. 2) показваха, че при нагряване на оризови люспи до 800°C във въздушна и инертна среда продуктът е рентгеноаморфен. При окислените във въздушна среда люспи, при температура 850°C (фиг. 2c), вече се появява един сравнително отчетлив пик, принадлежащ на кристалната фаза кристобалит (при $d = 4,04 \text{ \AA}$), докато при температура 900°C (фиг. 2d) ясно се открояват 4 характерни за кристобалита пика ($d = 4,04 \text{ \AA}$; $2,85 \text{ \AA}$; $2,48 \text{ \AA}$; $2,11 \text{ \AA}$). Същите се наблюдават и при 1000°C (фиг. 2e) и 1200°C (фиг. 2f), но с по-голям интензитет, т.е. повишаването на температурата съдейства за по-засилена кристализация на окисления прах. Всичките 7 регистрирани пика на фиг. 2f са характерни отново за кристобалита.

От представената на фиг. 3 дифрактограма се вижда, че при получения пигмент, основната фаза от циркон се синтезира още при 1000°C. И при трите температури се наблюдават няколко пика от моноклинен цирконов оксид и незначително количество кристобалит. Това показва, че силициевият оксид от люспите почти напълно е прореагирал с изходния цирконов оксид и се е свързал в нова кристална фаза - циркон.

От фиг. 4 е установено, че хромофорните йони са разположени най-вече в по-големите кристали.

Примерно изпълнение на полезния модел

Пример. Лилав керамичен пигмент от оризови люспи, като рецептурният състав на пигмента се определя като се изхожда от стехиометрията на цирконовия силикат - $ZrO_2 : SiO_2 = 1:1$ (mol). Пигментът е получен по следната технология: 1 т. ч. ZrO_2 се смесва с 1 т. ч. пепел от окислени оризови люспи. Добавят се 0,1 т. ч. Co_3O_4 и минерализатор NH_4Cl в количество 0,06 т. ч. Така получената шихта се хомогенизира на сухо в планетарна топкова мелница. Пигментът е изпечен при три температури: 1000°C, 1100°C и 1200°C с изотермична задръжка при максималната температура от 3 h.

На получения пигмент са измерени цветовите координати, които са представени в табл. 2. Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин.

Таблица 2. Цветови характеристики на синтезирания пигмент с хромофор кобалт

Температура на синтез	Цвят	L*	a*	b*
1000°C	1	74,7	6,6	-12,6
1100°C		71,1	8,1	-17,1
1200°C		63,6	9,2	-2,3

От представените данни се вижда, че цветът на пигмента е светло лилав и лилав, като най-наситен е цветът при пигмента, синтезиран при 1100°C.

Приложение (използване) на полезния модел

Полученият по описаната технология лилав на цвят керамичен пигмент може да се използва в керамичната промишленост при производството на керамични плочки за оцветяване на глазурите за глазиране на стенните и подови плочки.

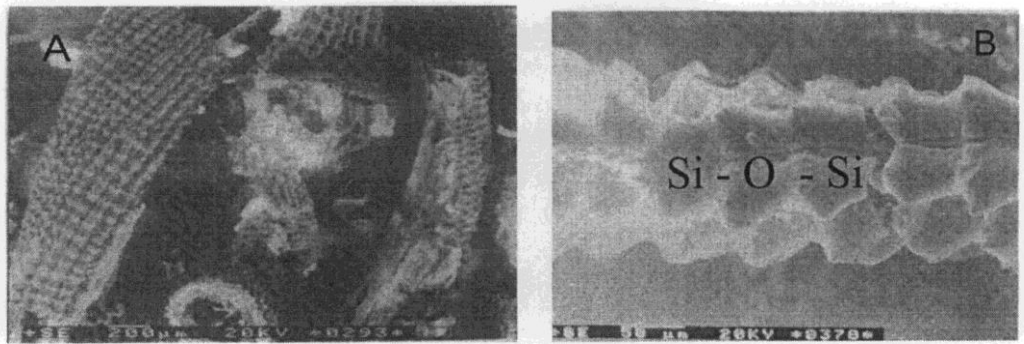
Претенции

1. Лилав керамичен пигмент на база отпадъчни оризови люспи, характеризиращ се с това, че включва следните компоненти в тегловни части: 1 т.ч. ZrO_2 , 1 т.ч. SiO_2 , съдържащ се в пепелта от окислените оризови люспи, 0,1 т.ч. Co_3O_4 и минерализатор от NH_4Cl в количество 0,06 т.ч.

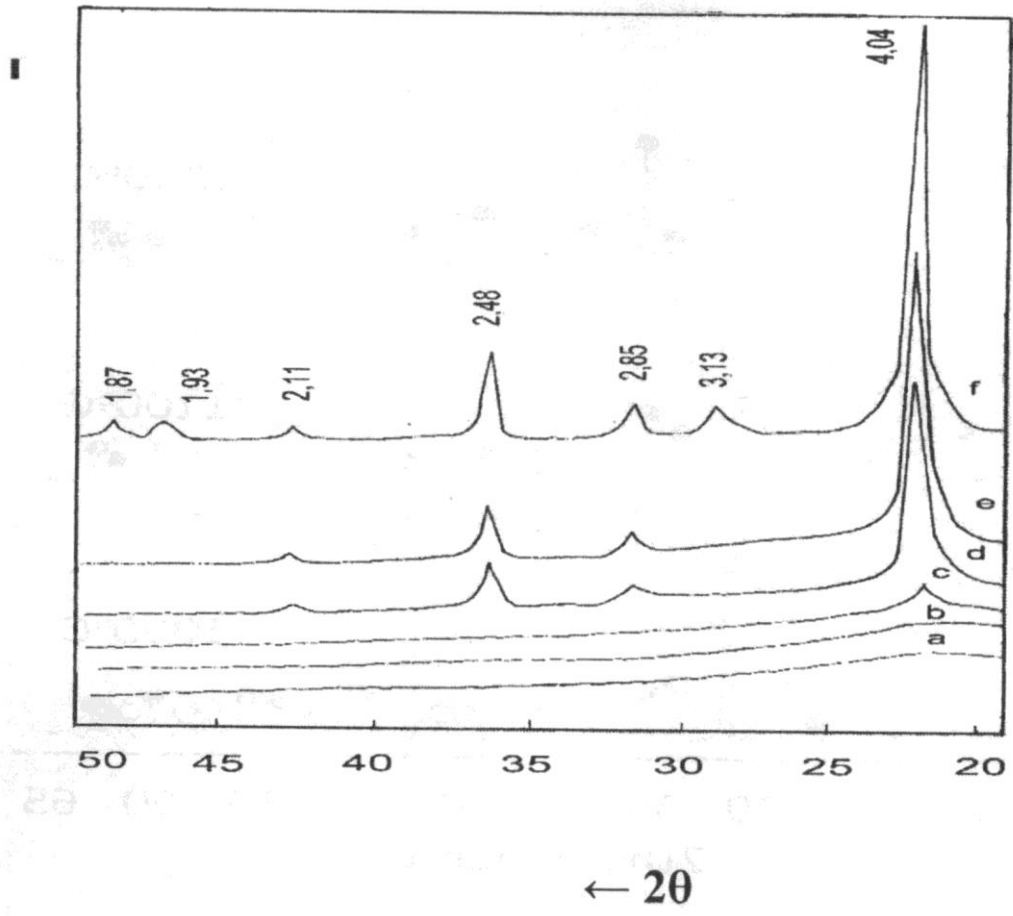
Приложение: 4 фигури

Литература

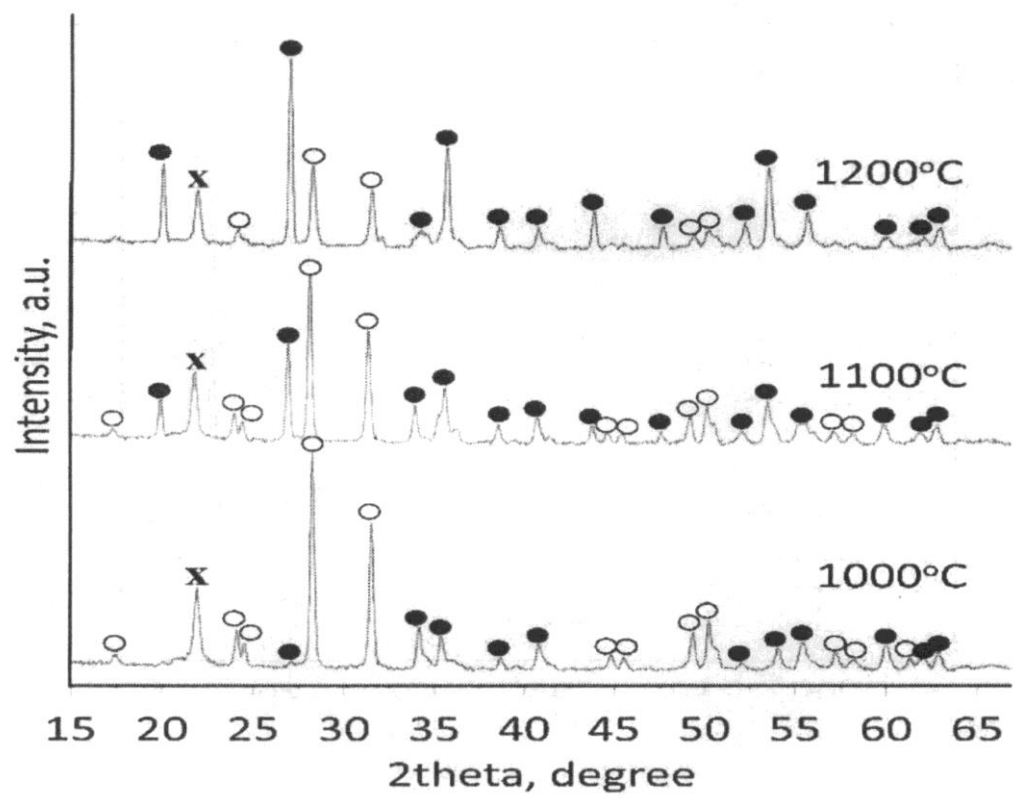
1. Karadia, C. M., M. H. Leipold, J. Am. Ceram. Soc., 56, 1973, 5, 289-291.
2. Budworth, D. W., Tram. Brit. Ceram. Soc., 1970, 69, 29-31.
3. Дегтярева З. В., Изв. АН СССР, Неорг. Материали, 1, 1965, 2, 281-284.
4. Aldrige M., J. A. Yeomans, J. Eu. Ceram. Soc., 1998, 19, 1769-1775.
5. Patel, M., A. Karera, P. Prasanna, J. Mater. Sci., 22, 1987, 2457-2464.



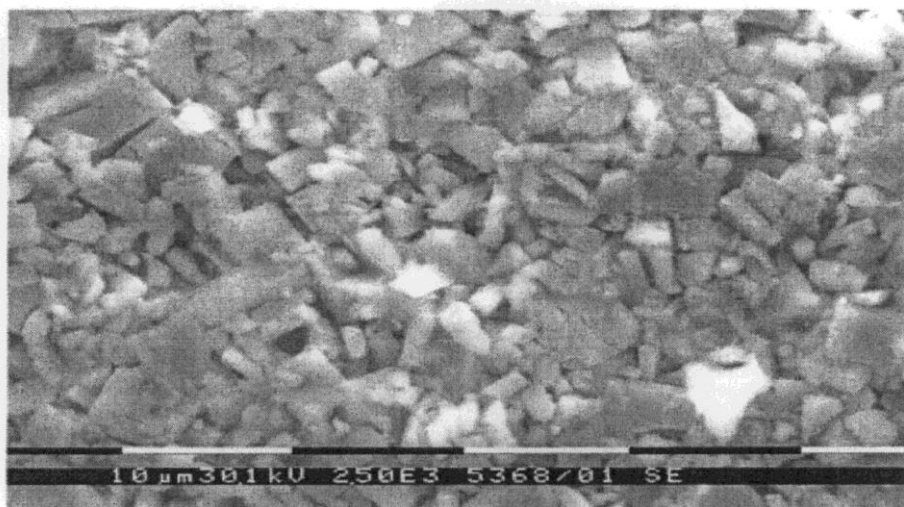
Фиг. 1 (А,В) СЕМ на окислени оризови люспи



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4. Микрофотография на Со-цирконов пигмент, синтезиран при 1100°C