

ЦИРКОНОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ СИНТЕЗИРАНИ С УЧАСТИЕТО НА ОТПАДНИ КАТАЛИЗАТОРИ ОТ НЕФТОХИМИЧЕСКИТЕ ПРОИЗВОДСТВА

Цветан Димитров, Михаил Дойнов, Милувка Станчева

Русенски Университет "Ангел Кънчев" – Филиал Разград

7200, гр. Разград, бул. "Априлско въстание" № 47 п.к. 110

ABSTRACT

The objectaim of paper is utilisation of waste catalysts from petro-chemical production at ceramic materials sintheze a new colours zircon ceramic pigments. Blue ceramic pigment is synthesized at 800°C - 1100°C 2 h and there. Color coefficients are otredeleeni with Tintometar, RT 100, Lovibond, and the main stages - with rentgenofazov analysis. They are: zircon and small amount *badelait*. The pigments are characterized with the help of Infra-red spectroscopy. Having defined the characteristic absorption bands of the main phases.

ВЪВЕДЕНИЕ

Основен компонент на замърсяването на околната среда и нарушаване на екологичното равновесие е получаването на опасни вещества и отпадъци. Това ориентира научните изследвания в посока към намиране на нови технологии и методи за тяхното оползотворяване.

Съгласно заложените стратегически цели по Националната програма за управление на дейностите по отпадъците за периода 2009-2013г. се цели подобряване управлението на отпадъците, водещо до намаляване замърсяването на компонентите на околната среда – въздух, води, почви, флора, фауна и др. и намаляване риска за човешкото здраве.

В нефтопреработвателните предприятия се използват катализатори в процесите, като каталитичен крекинг, каталитичен реформинг, хидроочистване и др. Известни са три типа катализатори за каталитичен крекинг, които представляват природни активирани алумосиликати, синтетични аморфни алумосиликати и синтетични кристални алумосиликати. За една нефтена рафинерия, преработваща до 7 000 000 тона за година нефт, използва между 50 и 100 т/год. катализатори, различни по химичен състав. Представените данни показват актуалността на научната проблематика в предвид огромните количества отпаден катализатор, който създава екологични проблеми. Предлаганата разработка дава възможност да се решат значителни екологични проблеми като се оползотворяват отпадните катализатори в керамични пигменти.

През последните години изследователи от различни страни работят по синтеза, охарактеризирането и свойствата на различни цирконови керамични пигменти, получени както от традиционни суровини, така и с използването на различни отпадъци.[1-7]

Целта на дадената работа е изследване и охарактеризиране на отпаден катализатор от инсталация за хидроочистване на дизелова фракция, както и използването на този отпадък при синтеза на керамични пигменти.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровини и метод на синтез

Съставът на шихтата за синтез на керамични пигменти от промишлен отпадък се изчислява и съставя на база химичния състав на отпадъка. За получаването на цирконовите пигменти рецептурните състави се определят като се изхожда от стехиометрията на цирконовия силикат - $ZrO_2 : SiO_2 = 1 : 1$ (mol.) При синтезите се използва минерализатор NaF за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза.

Материалите използвани за синтеза са ZrO_2 и $SiO_2 \cdot nH_2O$, NaF и съответното количество отпаден катализатор. Установен е следния примерен състав на отпадъка: $\gamma-Al_2O_3$ - 55%, CoO - 25 %, MoO - 5%, NiO - 15%. На базата на предварителни изследвания са избрани състави с 8, 15 и 30% отпаден катализатор.

При синтезите се използва минерализатор NaF за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERIZETE – 6 на фирмата “FRITCH” на сухо.

Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване - 300-400°C/час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800 °C, 900°C, 1000°C, 1100°C.

Съставени са три състава на пигменти с 8% и 15% и 30% отпадък. В табл. 1 са представени рецептурните състави на синтезираните пигменти

Таблица 1

Рецептурен състав на цирконови пигменти с отпаден катализатор получени по метода на твърдофазно спичане с минерализатор NaF- за 100 гр. - шихта

Проба №	Количество отпадък мас. %	ZrO_2 мас. %	$SiO_2 \cdot nH_2O$ мас. %	NaF мас. %
1	8	54,0	34,0	5,0
2	15	54,0	34,0	5,0
3	30	54,0	34,0	5,0

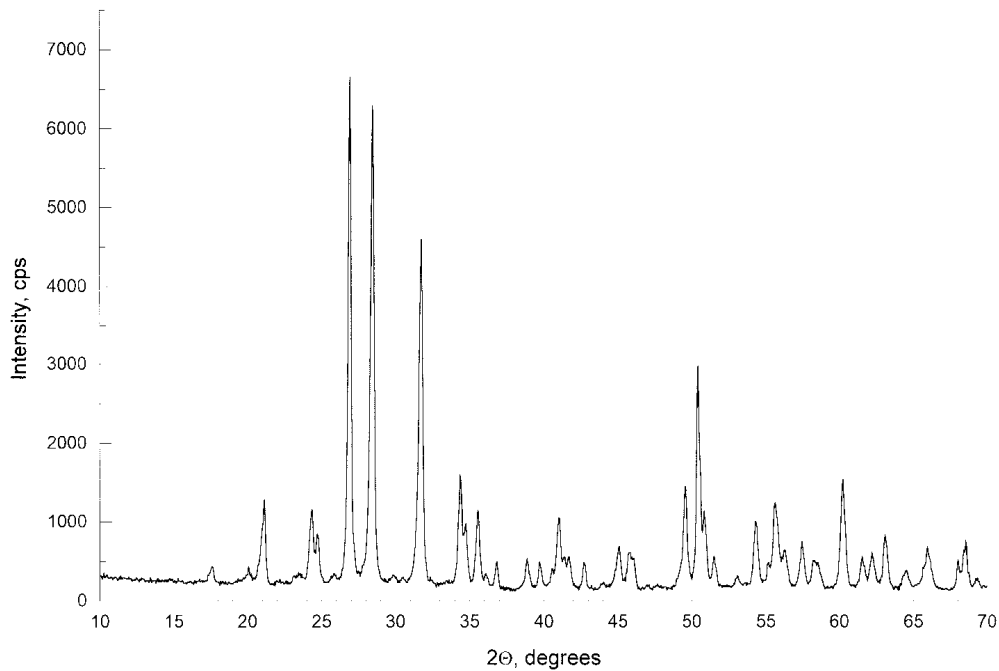
ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

Рентгенофазовият анализ е пряк метод за идентификация на фазите. В основата на метода лежи дифракцията на рентгеновите лъчи. Основна задача при рентгенофазовия анализ е идентифициране на различни фази поотделно или в техни смеси на основата на дифракционната картина, давана от изследвания образец.

Основен метод на фазовия анализ е праховият, който е получил широко разпространение поради своята простота и универсалност. Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при $Cu K_{\alpha}$ излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80°. Междуплоскостните разстояния (d , nm) се изчисляват по формулата на Вулф – Брег: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, където: λ – дължина на вълната на рентгеновите лъчи, nm; n – порядък на дифракцията ($n = 1, 2, 3$ и т. н.); θ – Бреговски ъгъл на дифракция, grad.

Дифрактограма на синтезираните цирконови керамични пигменти е представена на фиг. 1.



Фиг.1 Рентгенограма на керамични пигменти 1000 °С – 2 h

При синтезираните пигменти се получава стабилен син цвят и при 1000°C се наблюдава значително синтезиране на основната фаза - циркон $ZrSiO_4$, макар че все още се наблюдават и незначителни рефлексии на баделаит (ZrO_2) като се предполага, че пълното свързване ще е при 1200 °С и задръжка от 2h.

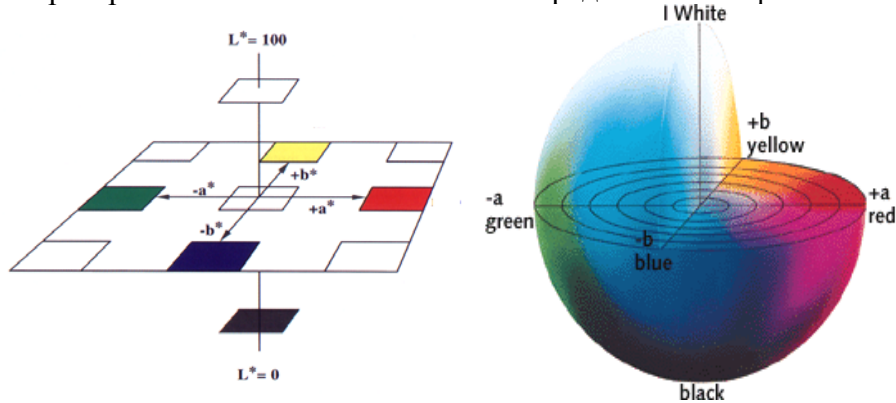
Измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системата CIELab се определят цветове не само на керамични пигменти, но и на други материали, което показва че тази система е универсална и има широко приложение.

В системата CIELab цветовете координати са съответно :

- L^* - яркост, $L^*=0$ - черен цвят, $L^*=100$ - бял цвят
- a^* - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- b^* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.2



Фиг.2 Цветова диаграма на система CIELab

Цветът пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 2 са представени резултатите от измерванията.

Таблица 2 Резултатите от измерванията на цветовете координати

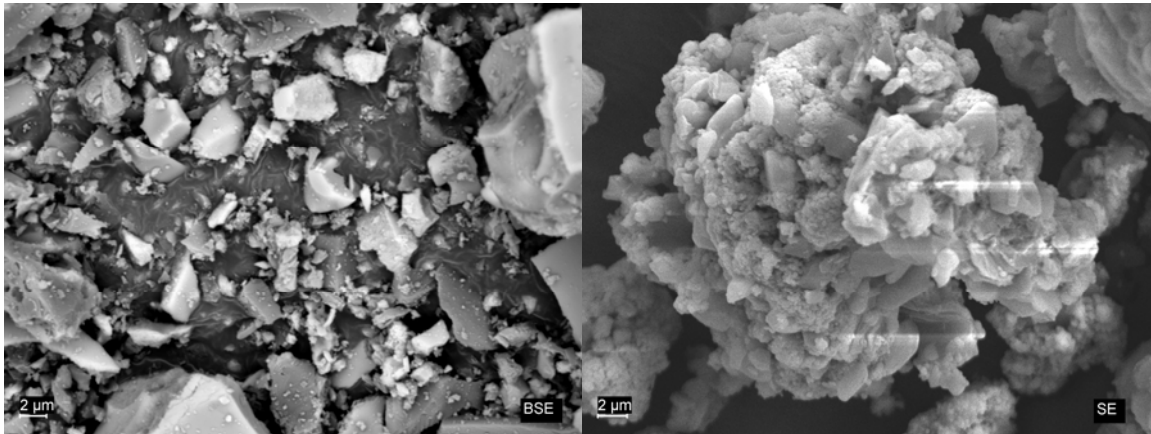
проба	T, °C	L*	a*	b*	x	y	z
1	900°C	87,64	- 0,65	- 2,86	67,47	71,82	78,68
1	1000°C	88,28	- 1,72	- 3,43	68,09	72,65	82,53
2	900°C	86,44	-2,33	-4,39	52,51	56,19	62,76
2	1000°C	89,61	- 2,90	- 4,70	70,18	75,46	87,43
3	900°C	80,54	-4,48	-13,76	37,95	41,09	48,25
3	1000°C	81,68	- 5,17	- 14,75	54,56	59,72	82,46

От представените данни се вижда, че количеството на синия цвят $-b^*$ е най-голямо при пигмента синтезиран с 30% отпадък и температура на изпичане 1000°C.

Електронно - микроскопско изследване на пигментите

Електронната микроскопия е метод за непосредствено изучаване на структурата на изследваните образци. За целта бе подложен едностъпален метод за приготвяне на реплика. Тя се получава чрез отлагане на тънък филм от даден материал върху образеца, след което филмът реплика се отделя от повърхността и се наблюдава на електронен микроскоп.

Пробите са наблюдавани на трансмисионен електронен микроскоп - EM - 400, PHILIPS. Частиците са непрозрачни за електронния сноп и от направените снимки могат да се направят заключения само за формата и размерите на кристалите, както и за тяхната склонност към агрегация. На фиг.3 са представени микрофотографиите на синтезираните пигменти.



Фиг. 3 Микрофотографии на пигменти с участието на отпадни катализатори

От фигурата се вижда, че пробата е полидисперсна и се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 1- 2 µm и между 6 – 8 µm.

ИЗВОДИ

Синтезирани са сини керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане с използване на отпадни катализатори. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез. Най- добри резултати са получени при пигмента синтезиран с 30% отпадък и

температура на изпичане 1000°C. Синтезираните пигменти са подходящи и могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог. ДДВУ02/32 -2010 към НФНИ, за което авторите изказват благодарност.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eppler R., Zirconia-based colors for ceramic glazes, Am.Cer. Soc., 1977, 2, 313-215.
2. Trojan R., Zircon ceramic pigments, Sb.Veb.Pr., 1991, 55, 181-209.
3. Monros G., J. Badenes, S. Meseguer, M. Llusar, A. Marti, C. Gargori, M. Tena, Doping and synthesis method effect on zirconium silicate conductivity, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2006, 45, 212-217
4. Kar J., R. Stevens, C.Bowen, Processing and characterisation of Pr–zircon pigment powder, Advances in Applied Ceramics, 2005, 104, 233-238
5. Carreto E., C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, Mossbauer study of the structure of Fe-zircon system, J. Radioan. Nucl. Chem., 2001, 3, 453-458
6. Badenes J., J. Vicent, M. Llusar, M. Tena, G. Monros, The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment., J. Mater. Sci., 2002, 7, 1413-1420
7. Ardizzone S., C. Bianchi1, G. Cappelletti1, P. Fermo, F. Scimè, Coloured ZrSiO₄ ceramic pigments, Nova Science Publishers, Developments in Ceramic Materials Research, Editor: Dena Rosslere, 2007, 267-285